

Synthesen
unter den Bedingungen
der Urwelt und Nachweis
komplexer, stickstoffhaltiger
Verbindungen, die nach
Säurehydrolyse mehrere
Aminosäuren liefern

Lutz Eitel

1962

Aus dem Institut für Vegetative Physiologie der Universität
Frankfurt am Main
(Direktor: Prof. Dr. E. Heinz)

Synthesen unter den Bedingungen der Umwelt
und Nachweis komplexer, stickstoffhaltiger
Verbindungen, die nach Säurehydrolyse
mehrere Aminosäuren liefern

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
in der gesamten Medizin
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
Lutz E i t e l
aus Berlin
1961



Dekan:	Prof. Dr. G. Schoop
Referent:	Dozent Dr. R. K. Zahn
Korreferent:	Prof. Dr. Dr. Dr. B. Rajewsky

Tag der mündlichen Prüfung: **6. März 1962**

1. Einleitung	4
2. Einführung zum Thema	5
3. Methodik	11
1. Voraussetzungen	11
1. Die Uratmosphäre	11
2. Die Urhydrosphäre	16
3. Die Energiewirtschaft der Urwelt	21
2. Die Apparatur	24
1. Die Glasanlagen	24
1. Erste Anlage (modifiziert n. Miller)	24
2. Zweite Anlage (nach eigenem Entwurf)	27
2. Die elektrische Anlage	31
1. Der HF - Generator	31
2. Der HF - Cauter	35
3. Die Heizungsanlage	36
3. Die Versuchsanordnung	38
4. Die Versuche	42
1. Die Vorversuche	42
2. Die Leerversuche	45
3. Die Hauptversuche	47
5. Die Nachweismethoden	62
1. Papierchromatographie	62
2. Papierelektrophorese	66
4. Die experimentellen Ergebnisse	67
5. Besprechung	68
6. Zusammenfassung	74
7. Literaturverzeichnis	75

1. Einleitung.

Diese Arbeit soll einen kleinen Teil dazu beitragen, die Antwort auf die Frage nach dem Ursprung des Lebens zu geben.

Unter den vielen Molekülen, die in der Urwelt entstanden, befanden sich einige, die sich zu organischen Verbindungen entwickelten (Kropotkin 1959). Das logische Postulat aus dem ersten sinnenfälligen Existent - werden des Phänomens, dem wir heute den Begriff Leben zuordnen, führt zu der Vorstellung von einer "Evolution auf molekularer Ebene" (Spencer 1898, Fox 1956). Naturwissenschaftlich beinhalten die Begriffe Leben $\rightarrow$ Eiweiß und Eiweiß $\rightarrow$ Aminosäuren. Die erste spezielle Frage lautet also: Wie konnte es unter den Bedingungen der Urwelt zu einer höheren Organisation der Materie, in diesem Falle zum Aufbau von Aminosäuren und Peptiden kommen?

Die Antwort besteht hier in der Vorlage einer Möglichkeit der Oligopeptid - Synthese. Dabei sollen die Urreaktionen als eine "Diffusion aktiver Radikale" (Pringle 1954) verstanden werden.

2. Einführung

Schon vor der Jahrhundertwende wurden die ersten uns interessierenden Untersuchungen vorgenommen (1), die entscheidenden jedoch erst in den letzten Jahren. Die Experimente zur Klärung der chemischen Evolution (M. Calvin (2)) nahmen stets ihren Ausgang von einigen Gasen, Wasser, einer Form der Energie und hier und da von schweren Elementen, alles Faktoren, wie sie auf der Urerde vorgeherrscht haben mögen. Die wichtigsten Versuche zur Synthese von Aminosäuren unter den Bedingungen der Urwelt sollen hier kurz wiedergegeben werden. (Ein allgemeiner Hinweis auf die verschiedenen Energieformen wird im Abschnitt 3.1.3. gegeben.)

Die Bedeutung der ultravioletten Strahlung wurde im Jahre 1913 von B. Moore (3) bereits erkannt, als er behauptete, daß das Kohlendioxyd durch UV - Bestrahlung in Formaldehyd übergeführt werden kann. K. Bahadur synthetisierte zehn verschiedene Aminosäuren, indem er eine Lösung von Paraformaldehyd und Kaliumnitrat in Gegenwart von Eisenchlorid bei Zimmertemperatur für 80 Stunden dem Sonnenlicht aussetzte (4, 5).

(1) Strecker, A.: Über die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper.
Ann. Chem. 75, 27, 1850

(2) Calvin, M.: Die chemische Evolution und der Ursprung des Lebens.
Naturwiss. 43, 387, 1956

(3) Moore, B.: The Origin and Nature of Life.
Holt and Comp. New York 1913

Weitere ähnliche Arbeiten siehe im Literaturverzeichnis unter Berthelot (1910), Baudisch (1913) und Coehn (1916).

(4) Bahadur, K.: Photosynthesis of Amino - Acids from Para - Formaldehyd and Potassium Nitrite.
Nature 173, 1141, 1954

(5) Bahadur, K., Ranganayaki, S., Santamaria, L.: formaldehyde involving the Fixation of Nitrogen as Catalyst.
Nature 182, 1668, 1958

Versuche mit einer Quecksilber - Resonanzlampe und Quecksilberdampf als Sensibilisator wurden von W. Groth (1, 2) unternommen. Das Ausgangsgemisch von C_2H_6 , NH_3 , H_2 und Wasserdampf ergaben als Ausbeute Amine, niedere und höhere Aminosäuren. Eine photochemische Theorie der Lebensentstehung entwickelte A. Dauvillier in seinen Werken.

Hier wird die Bedeutung der ultravioletten Strahlung als Energieträger am stärksten herausgearbeitet (3). Die Energie in der Form der Wärme wurde schon 1875 von Pflüger benutzt, um die Bildung der Kohlenstoffverbindungen aus dem Zyan in der Lavahitze zu erklären. Nach J.E. Varner führt die gezielte Einwirkung von Wärme auf verschiedene Zyano - Komponenten zur Bildung von Aminosäuren (4). Im gleichen Jahr veröffentlicht S. Fox Versuche, in denen er zwei Ammoniumsalze aus dem Zitronensäurezyklus für drei Stunden auf $200^\circ C$ erhitzte und auf diese Weise Ammoniumfumarate und Ammoniummalate erhielt. In einer späteren Arbeit geht er von der Überlegung aus, daß die Wärmereaktion wahrscheinlich den Reaktionen der vorbiologischen Welt entsprächen, da die primitivsten Algen thermophil seien (5 - 8).

-
- (1) Groth, W., v.Weyssenhoff, H.: Photochemische Bildung von Aminosäuren aus Mischungen einfacher Gase
Naturwiss. 44, 510, 1957
 - (2) Groth, W.: Photochemische Bildung von Aminosäuren und anderen einfachen Verbindungen aus Mischungen von H_2O , NH_3 und den einfachsten Kohlenwasserstoffen.
Angew. Chem. 69, 681, 1957
 - (3) Dauvillier, A.: L'origine photochimique de la vie.
(Collection Évolution des Sciences 11)
Masson Cie. Paris 1958
 - (4) Varner, J.E.; Burrell, R.C.: Prebiological Chemistry of Nitrogen Compounds of Metabolic Importance.
Euclides (Madrid) 15, 1, 1955
 - (5) Fox, S.W.; Johnson, J.E.; Middlebrook, M.: Pyrosynthesis of Aspartic Acid and Alanine from Citric Cycle Intermediates.
J. Am. Chem. Soc. 77, 1048, 1955
 - (6) Fox, S.W.; Johnson, J.E.; Vegotsky, A.: On Biochemical Origins and Optical Activity. - Science 124, 923, 1956
 - (7) Fox, S.W.; Harada, K.; Vegotsky, A.: Thermal Polymerization of Amino Acids and a Theory of Biochemical Origins.
Experientia 15, 81, 1959
 - (8) Fox, S.W.; Harada, K.: More Light on Origin of Life.
Chem. Engng. News 38, Nr. 16, 68, 1960

Am meisten wurde mit elektrischer Energie gearbeitet. Die ersten Versuche, wie die von F. Allen (1899), C. Lipman (1924) oder R. Beutner (1939) können hier übergangen werden. Im Jahre 1913 untersuchte W. Loeb die Einwirkung der stillen Entladung auf Formamid. Es entstanden aus Kohlendioxyd, Wasser und Ammoniak Glykokoll (1), ebenso aus Oxalsäure (2). Versuche mit elektrischer Hochspannungsentladung unternahm H. Becker, er kam zu der Formel: $C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m+2} = C_{(n+m)+2} + H_2$ (3).

Gezielte Versuche zur Klärung der Frage nach dem Ursprung des Lebens wurden zuerst von St. L. Miller durchgeführt. Dazu benutzte er absichtlich eine Apparatur, in der die Verhältnisse auf der frühen Erde reproduziert wurden. Es wurden verschiedene

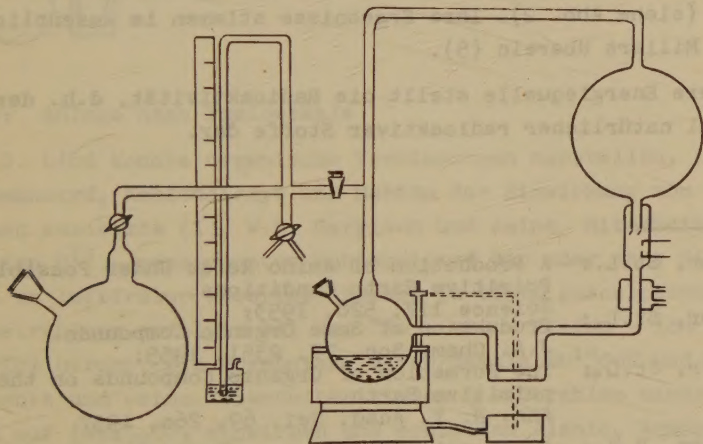


Abb. 1: Anlage nach Heyns

-
- (1) Loeb, W.: Über das Verhalten des Formamids unter der Wirkung der stillen Entladung.
Ber. dt. chem. Ges. 46, 684, 1913
 - (2) Loeb, W.: Über die Bildung des Glykokolls aus Oxalsäure.
Biochem. Z. 60, 159, 1914
 - (3) Becker, H.: Über die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß elektrischer Hochspannungsentladung.
Wiss. Veröff. d. Siemens-Konzerns 8, 199, 1929

reduzierende Atmosphären der elektrischen Entladung unterworfen und dabei zehn Aminosäuren aufgebaut (1). Seine Anlage bildete die methodische Grundlage unserer Untersuchungen (siehe 3.2.1.1.). Die Ergebnisse Millers wurden von P.H. Abelson (2) und K. Heyns (3) bestätigt. Letzterer beschreibt in einer späteren Arbeit die Bildung von Guanidinoverbindungen in einer modifizierten Miller'schen Apparatur (siehe Abb. 1) (4). Das Wesentliche der Versuche von Heyns ist in der Einführung des Schwefelwasserstoffes in die Atmosphäre zu sehen. Er kommt damit zu Ammoniumthiocyanat, Thioharnstoff und Thioacetamid.

Auf dem "Symposium über die Entstehung des Lebens auf der Erde" im August 1957 in Moskau berichtete T. E. Pawlowskaja über ihre Versuche. Sie benutzte ebenfalls eine abgewandelte Miller'sche Apparatur (siehe Abb. 2). Ihre Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit denen Millers überein (5).

Eine weitere Energiequelle stellt die Radioaktivität, d.h. der Atomzerfall natürlicher radioaktiver Stoffe dar.

-
- (1) Miller, St.L.: A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions.
Science 117, 528, 1953;
Miller, St.L.: Produktion of Some Organic Compounds.
J.A. Chem. Soc. 77, 2351, 1955;
Miller, St.L.: The Formation of Organic Compounds on the primitive Earth.
Ann. N. Y. Acad. Sci. 69, 260, 1957
 - (2) Abelson, P.H.: Amino acids formed in primitive atmosphere.
Science 124, 935, 1956
 - (3) Heyns, K.,
Walter, W.,
Meyer E.: Modelluntersuchung zur Bildung organischer Verbindungen in Atmosphären einfacher Gase durch elektrische Entladung.
NW 44, 385, 1957
 - (4) Heyns, K.,
Walter, W.,
Meyer, E.: Über die Bildung von Guanidinoverbindungen in Atm. einf. Gase d. elektr. Entladung.
NW 46, 667, 1959
 - (5) Pawlowskaja, T.E.; Pasynski, A.G.:
The Original Formation of Amino Acids under the Action of Ultraviolet Rays and Electric Discharges
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, Seite 151.

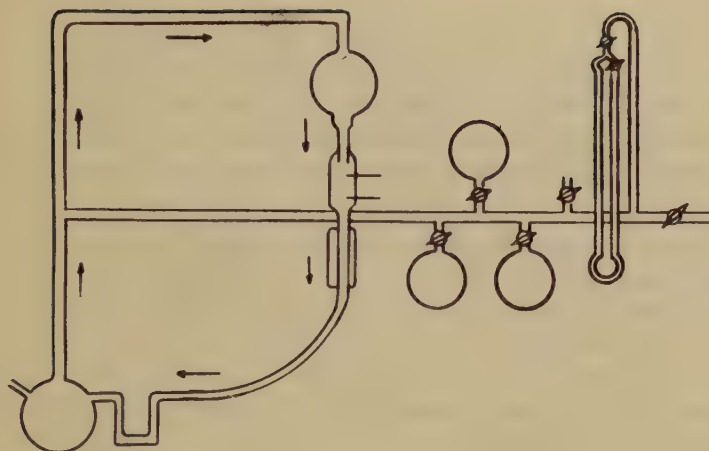


Abb. 2: Anlage nach Pawlowskaja

Schon S. Lind konnte organische Verbindungen herstellen, indem er Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd und Methan der Einwirkung von Alpha - Teilchen aussetzte (1). W.M. Garrison und seine Mitarbeiter bestrahlten C^{14} - gezeichnetes Kohlendioxyd mit oder ohne Eisensulfat in luftfreier wässriger Lösung in einem geschlossenen System. Die Bestrahlung erfolgte mit dem "40 - mev - helium - ion - beam" eines Zyklotrons. Die Ergebnisse waren damals $HC^{14}OOH$ und $HC^{14}HO$ (2). R. Paschke und seine Mitarbeiter ließen γ - Strahlen einer Co^{60} - Quelle auf $(NH_4)_2CO_3$ einwirken und erhielten Alanin, Ammoniumformiat und Glykokoll (3). Mit β - Strahlen arbeitete Hasselstrom

-
- (1) Lind, S.; Bardwell, D.:
The chemical action of gaseous ions produced by alpha particles. IX. Saturated Hydrocarbons.
J. Am. Chem. Soc. 48, 2335, 1926
- (2) Garrison, W. M.; Morrison, D.C.; Hamilton, J.G.:
Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions by Ionizing Radiation.
Science 114, 416, 1951
- (3) Paschke, R.; Chang, R.W.H.; Young, D.:
Probable Role of Gamma Irradiation in Origin of Life.
Science 125, 881, 1957

und synthetisierte u.a. Glykokoll und Asparaginsäure (1).

Im Max - Planck - Institut für Biophysik wurden seit 1950 ähnliche Versuche durchgeführt. Hier wurde Energie in Form von Röntgenstrahlen angewandt. So konnte K. Dose aus Methan und Ammoniak Methylamin und aus Kohlendioxyd und verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen Carbonsäuren synthetisieren (2, 3).

Dieser kurze Überblick soll gezeigt haben, von welchen Seiten man das Problem der Bildung von Aminosäuren unter Urweltbedingungen angehen kann.

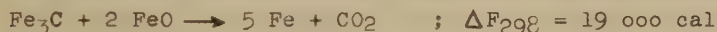
- (1) Hasselstrom, T.; Henry, M.C.; Murr, B.:
Synthesis of Amino Acids by Beta Radiation.
Science 125, 350, 1957
- (2) Dose, K.; Ettré, K.:
Die Strahlungschemische Synthese von Aminosäuren und verwandten Verbindungen.
Zt. f. Nat.forsch. 12 b, 764, 1958
- (3) Dose, K.,
Rajewsky, B.:
Strahlenchemische Bildung von Aminen und Aminocarbonsäuren.
Biochem. Biophys. Acta 25, 225, 1957

3. Die Methodik

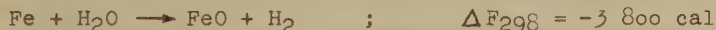
1. Die Voraussetzungen

1. Die Ur - Atmosphäre

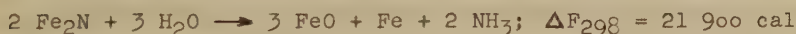
Wie auch heute noch, war vor der Bildung unserer Erde das überwiegende Element im Kosmos der Wasserstoff. In der solaren Staubwolke (1) befanden sich Protonen, atomarer und molekularer Wasserstoff, sowie einige Edelgase. Die katalytische Wirkung des Staubes und der Wasserstoff-Reichtum bewirkten den Übergang von Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoff-Radikalen in die stabilen Moleküle CH_4 , NH_3 und H_2O . Nach Bildung der Erde war die sie umgebende Atmosphäre daher reduzierend. In der Phase der Erhitzung infolge Verdichtung wurden in chemischen, radiochemischen und radioaktiven Prozessen neue Gase, wie Neon und Stickstoff gebildet. Jetzt tritt zum ersten Male in erheblichen Mengen Methan auf. Die Entwicklung des Kohlendioxyds vollzog sich durch die oxydierende Wirkung des Eisenoxyds auf einige Karbide (2):



Inzwischen hatte sich Wasser gebildet, durch den Dampf wurden große Mengen Eisen oxydiert, hier wird Wasserstoff frei (2):



Die Nitride wurden durch den Wasserdampf zu Ammoniak hydrolysiert (2).



Das freie Fe_2N hat in der Urwolke wahrscheinlich instabil vorgelegen (2). Das entstehende atomare Eisen wurde dann sofort wie oben beschrieben oxydiert. Nach V.M. Goldschmidt hat sich auch folgende Reaktion abgespielt:



(1) Urey, H.C.: The Planets
Their origin and development.
Yale Univ.Press, New Haven 1952

(2) Latimer, W.: Astrochemical Problems in the Formation of
the Earth
Science 112, 101, 1950

Das entstandene Ammoniak zerfiel dann wieder in Stickstoff und Wasserstoff, wie überhaupt der Wasserdampf und die Wasserstoff-Entwicklung die Konzentration chemisch aktiver Gase wie Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Ammoniak stets verminderte (1). Der Wasserstoff und das Helium als spezifisch leichte Gase werden aus der oberen Luftschicht entlassen und entweichen in den Raum. Die Theorien zu diesem weiterführenden Schritt in der Entwicklung unserer Atmosphäre wurden von J.H. Jeans (2) angegeben und später von W. Kuhn (3, 4) fortentwickelt. Nach der Bildung der festen Erdkruste entließen die oberen atmosphärischen Schichten weiterhin Wasserstoff aus dem Schwerefeld der Erde. Die tieferen Schichten lieferten dabei das Gas aus dem Zerfall von Methan, Ammoniak und Wasser weiter nach. So konnte etwa das in den Sedimentgesteinen enthaltene Wasser durch die α -Strahlen radioaktiver Elemente in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten werden (1). Eine der vielen anderen Möglichkeiten ist die Photodissoziation des Wasserdampfes. Die in die oberen Schichten der Atmosphäre einfallenden energiereichen Raum-Strahlen bewirken ebenfalls aus dem Wasserdampf die Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff (5). Die Höhe der entlassenden Schicht, wo für den Wasserstoff die Gravitation gleich dem Zentrifugalabtrieb wird, liegt etwa zwischen 500 und 700 km Entfernung von der Erdoberfläche, also etwa 7000 km entfernt vom Mittelpunkt des Planeten, wo die gaskinetischen Zusammenstöße bei etwa 10^{-9} atm aufhören.

-
- (1) Sokolow, V.A.: The evolution of the Earth's atmosphere
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, Seite 54
 - (2) Jeans, J.H.: Dynamische Theorie der Gase
Braunschweig 1926 (Seiten 436 - 444)
 - (3) Kuhn, W.; Rittmann, A.: Elektrische Aufladung einer Planetenatmosphäre
bei hoher Temperatur als Ursache für selektiven
Verlust leicht ionisierbarer Bestandteile.
Verhdlg. Naturf. Ges. Basel 59, 62, 1948
 - (4) Kuhn, W.: Über das Alter der Sauerstoffatmosphäre d. Erde
Chem. Ber. 89, 303, 1956
 - (5) Harteck, P.: Chemie und Photochemie in der Erdatmosphäre
Angew. Chemie 63, 1, 1951

Durch das Entweichen von Ionen entsteht eine positive elektrostatische Aufladung der Planetenatmosphäre gegen den Weltraum. Die positiven Ionen können infolge der hinzukommenden elektrostatischen Abstoßung leichter als die ungeladenen Teilchen entfliehen. Der Wasserstoff entweicht in Form von H_2 , H_3 , H^+ und H_2^+ . Pro Volumen- und Zeiteinheit (cm^3 und sec) würden die Erde $1,5 \cdot 10^{12}$, in einem Jahr $5 \cdot 10^{19}$ und in 10^7 Jahren $5 \cdot 10^{26}$ H-Atome verlassen. Unter Vernachlässigung der Ionisationsvorgänge wäre dann der Wasserstoff - Partialdruck in 10^7 Jahren um 1 Atmosphäre abgefallen. Es hat sich gezeigt, daß rund 1 Promill aller der an einer bestimmten Stelle der äußeren atmosphärischen Schicht vorhandenen Atome und Moleküle H-Atome und der 10^{-5} Teil aller Teilchen H-Ionen waren. Mit anderen Worten: Die Hälfte der beiden Konzentrationen hätte genügt, um in $2 \cdot 10^9$ Jahren unsere Stickstoff - Sauerstoff - Atmosphäre zu bilden. In einem weiteren Stadium zur Zeit der Abkühlung der Erde häufte sich das Kohlendioxyd und der Stickstoff immer mehr an. Es entstanden jetzt zum ersten Male geringe Mengen freien Sauerstoffs, die jedoch bald zur Oxydation des Methans, Wasserstoffs und des Kohlenmonoxyds dienten. Im darauffolgenden "biogenetischen Stadium" (Sokolow) war der Sauerstoff vorerst noch meist als H_2O , Fe_2SiO_4 , $MgSiO_4$, $Ca_3(AlO_3)_2$ und $Al(OH)_3$ gebunden (Latimer). Das Magmagestein gibt CO_2 , N_2 , CO , H_2 , CH_4 und NH_3 frei, wobei das Ammoniak hauptsächlich aus Ammoniumsalzen und Metallnitriden sich entwickelte (1).

Schließlich entstanden in einem weiteren Stadium pflanzliche Organismen. Der biochemischen Absorption von Kohlendioxyd folgt die Entwicklung des Sauerstoffs.

(1) Urey, H.C.: Primitive Planetary Atmosphere and the Origin of Life.
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, Seite 16
(siehe auch die Tabelle auf S.19)

Nach einer älteren Arbeit soll der freie Sauerstoff deutlich zum ersten Male in der Laurentischen Revolution im Präkambrium aufgetreten sein (1). Bezüglich des Zeitraumes der Sauerstoffbildung und der Art weichen die Ansichten auseinander. Auf der einen Seite wird argumentiert, daß in der Ur lithosphäre so viel zweiwertiges Eisen vorhanden war, daß es mehr Sauerstoff hätte binden können, als in der Atmosphäre vorhanden war. Der Sauerstoff kann also erst durch die Pflanzen aus dem Wasser gebildet worden sein (2). Auf der anderen Seite wird die Meinung vertreten, daß der Sauerstoff der Uratmosphäre vor den Organismen gebildet sein mußte, da das nicht durch Ozon gefilterte Licht jeden Organismus töten würde (3). Dem photochemischen Ursprung des freien Sauerstoffs ist mehrfach nachgespürt worden (Auswahl: 4, 5, 6).

Auf diese Weise kann die Ausbildung unserer Sauerstoff - Stickstoff - Atmosphäre vor sich gegangen sein.

Eine interessante Skizzierung der Entwicklung der reduzierenden Uratmosphäre wird von Grundland (7) angegeben (siehe Abb. 3).

-
- (1) Lane, A.C.:
Lawson's correlation of the Precambrium.
Am. J. Sci. 43, 42, 1917
 - (2) Goldschmidt, V.M.:
Geochemical Aspects of the Origin of Complex Organic Molecules on the Earth, als Precursors to Origin Life.
New Biology 12, 97, 1952
 - (3) Wartenberg, H.v.:
Der Sauerstoffgehalt der Luft.
Naturwiss. 37, 400, 1950
 - (4) Harteck, P.; Jensen, J.H.D.:
Über den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre.
Z. Natf. 3a, 591, 1948
 - (5) Rathenau, G.:
Untersuchungen an Absorptionsspektren von Wasserdampf und Kohlendioxyd im Gebiet unter 2000 Å.
Z. Physik. 87, 32, 1934
 - (6) Poole, J.H.J.:
The evolution of the atmosphere.
Proc. Roy. Soc. Dublin 22, 345, 1941
 - (7) Grundland, J.:
Origines de la vie.
Exp. 15, 239, 1959

3. 1. 2. Die Ur - Hydrosphäre

Die Entwicklung der Urhydrosphäre kann man sich nach H. Quiring (1) wie folgt vorstellen: Da die Oberflächentemperatur unserer Erde nur langsam absank, blieb der Planet lange Zeit wasserleer. Dieser erste Abschnitt (= Anhydrikum) des Archaikums ging erst dann in das Semihydrikum über, als die kritische Temperatur des Wassers bei $374,72^{\circ}\text{C}$ erreicht war. Zuvor jedoch umhüllte das Wasser der späteren Weltmeere die Lithosphäre als eine mächtige Wasserdampfatosphäre. Das Dampfgewicht wird auf $1370 \cdot 10^{12}$ t geschätzt, ein Gewicht, welches die Erdoberfläche mit einem Druck von 255 kg/cm^2 belastete. Dazu kommt die CO_2 -Atmosphäre mit einem Dampfgewicht von $20 \cdot 10^{12}$ t, entsprechend einem Druck von $3,88 \text{ kg/cm}^2$. Als die Oberflächentemperatur der Erde die kritische Temperatur des Wassers erreicht hatte, ließ der hohe atmosphärische Druck von etwa 260 kg/cm^2 den Wasserdampf kondensieren (kritischer Druck des Wassers $P_{\text{kr}} = 217,5 \text{ at}$). Da der atmosphärische Druck sich noch nicht auf einen festen Wert eingestellt hatte, konnten sich trotz der gewaltigen Wolkenbrüche noch keine permanten Meere bilden. Erst als der Wärmegrad von 173°C unterschritten war, konnte sich bei einem Atmosphärendruck von $8,3 \text{ kg/cm}^2$ (= Druck der Wasser - Kohlendioxyd - Stickstoff - Ammoniak - Atmosphäre) eine ständige Wasserkondensation und damit die Bildung ständiger Meere einstellen.

Der Phosphorgehalt des Urmeeres verdient noch Beachtung. Das Wasser umspülte den in allen Primärgesteinen eingelagerten Apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$). Die Verwitterung bewirkte die Freisetzung des Phosphors. Es sollen bis zu 60 mg des Elements im Liter Meerwasser enthalten gewesen sein. Im ganzen gesehen war das Urmeer wesentlich ärmer an organischen Salzen als unsere heutigen Meere.

(1) Quiring, H.: Lebensanfang
Naturw. Rdsch. 3,490, 1950

Die eigentliche Entstehung der Meere steht im Vordergrund der Untersuchungen von Latimer, Rubey und Urey. Nach ihnen ist das wesentliche in der Tatsache zu sehen, daß die hydrierten Silikate und Aluminate unter Dampfentwicklung zerfallen sind. Weiterhin sei an den Zulauf von Konstitutionswasser aus dem Erdinnern zu denken. (1, 2, 3, 4).

-
- (1) Latimer, W.: Astrophysical Problems in the Formation of the Earth.
Science 112, 101, 1950
 - (2) Urey, H.C.: On the early chemical history of the earth and the origin of life.
Proc. Nat. Acad. Sci. US 38, 351, 1952
 - (3) Rubey; W.W.: Geological history of sea water.
Bull. Geol. Soc. Am. 62, 1111, 1951
 - (4) Rubey, W.W.: Development of the Hydrosphere and Atmosphere, with Special Reference to Probable Composition of the Early Atmosphere.
Geol. Soc. Am. Spec. Papers 62, 631, 1955

Zusammensetzung der Atmosphäre und Hydrosphäre.

	Stadium I	Stadium II	Stadium III	Stadium IV
<u>Atmosphäre</u>				
kg / cm ²	14,2	13,8	2,1	1,0
N ₂	9	9	50	78
CO ₂ } Vol.-%	89	89	47	0,03
H ₂ S	2	2	3	-
O ₂ u.a.	-	-	-	22
<u>Ozean</u> (.10 ²⁰ g)	16,6	16,6	16,6	14 250
Cl, F, Br	18,3	18,3	18,3	19,4
ES, EB u.a.	0,8	0,8	1,3	2,8
ECO ₂	14,3	15,8	25,2	0,1
Ca	-	5,9	etwas	0,4
Mg	-	1,3	5,2	1,3
Na	-	3,1	12,5	10,8
K	-	1,2	4,7	0,4
H	0,5	etwas	-	-
Salzgehalt ‰	33,9	46,4	67,2	35,2
PH	0,3	5,1	7,3	8,2
CaCO ₃ (.10 ²⁰ g)	-	-	980	1500

Stadium I Anfangsstadium (Zustand vor der Gesteinszersetzung)

Stadium II Zwischenstadium (CaCO₃ beginnt sich abzusetzen)

Stadium III Spätstadium (Beginn des Lebens)

Stadium IV heutige Verhältnisse

(modifiziert nach Rubey, W.W.: Bull. Geol. Soc. Am. 62, 1122, 1951)

In dieser nach Rubey modifizierten Tabelle stehen in der ersten Rubrik die Werte für das Anfangsstadium, d.h. für die Zeit, bevor die Gesteine sich zu zersetzen begannen. In der zweiten Rubrik sind die Verhältnisse eines Zwischenstadiums wiedergegeben. Es ist dies die Zeit, als sich das Calciumkarbonat absetzte. In dem darauffolgenden Stadium dürfte der Lebensanfang zu suchen sein. Die letzte Rubrik gibt die heutigen Werte wieder.

Die Entwicklung der Atmosphäre.

Zeit und Prozesse	Phasen und Objekte	Chemische Zusammensetzung	Temperatur
1. Solare Staubwolke	Gas	H ₂ , Edelgase, CH ₄	~ 0 °C
Bildung der Sonne und der Gas- und Staubringe	Staub	Silikate, FeO, FeS, etwas metallisches Eisen, festes H ₂ O und NH ₃	
2. Vorprotoplanet und früher Protoplanet	Gas	H ₂ , Edelgase, H ₂ O, NH ₃ , CH ₄	0 °C
	Staub	Silikate, FeO, FeS	
Anhäufung von Planetesimalen und Mondsubstanz	Planetesimalien	Silikate, FeO, FeS, Mineralhydrate, NH ₄ Cl, festes Wasser und NH ₃	
3. Stadium der hohen Temperatur	Gas	H ₂ , Edelgase, H ₂ O, N ₂ , CH ₄ , H ₂ S, dampfförmige Silikate	~ 2000 °C
Reduktion der Eisenoxyde, Verlust von Gasen u. dampfförmigen Silikaten	große Planetesimalien	FeO, FeS, Mineralhydrate, NH ₄ Cl, etwas metallisches Eisen, C, Fe ₃ C, TiN	
	kleine Planetesimalien	Silikate, metallisches Eisen, C, Fe ₃ C, TiN, etwas FeS	
4. Stadium der tiefen Temperatur	Gas	fast völlig verloren. Geringe Mengen von H ₂ , H ₂ O, N ₂	~ 0 °C
Endgültige Bildung der Erde	Planetesimalien	dasselbe wie im 3. Stadium	
5. Endstadium	Mond	Silikate, etwas metallisches Eisen	um 0 °C
Erde und Mond gebildet	Erde	45% metallisches Eisen, 55% Silikate	~ 1000 °C
	Atmosphäre	H ₂ O, CH ₄ , H ₂ , N ₂ → NH ₃	etwa wie die heutige Temperatur

Tabelle nach Urey

(zitiert nach Oparin, A.: Die Entstehung des Lebens auf der Erde. Berlin 1957, S. 129)

3. 1. 3. Die Energiewirtschaft der Urwelt

Die thermodynamische Betrachtung des Überganges von den atmosphärischen Gasen zu den organischen Verbindungen läßt eine kurze Zusammenfassung der Energieformen, wie sie auf der frühen Erde herrschten, notwendig erscheinen. Die stärkste Energiezufuhr, welche die Erde von außen erfährt, ist die Sonneneinstrahlung. Die gesamte Energiemenge der Sonnenradiation, gemessen an der oberen Grenzfläche der Erdatmosphäre, beträgt $1,901 \text{ cal / min / cm}^2$ (1). Etwa die Hälfte werden von der Lufthülle und der Erdoberfläche absorbiert, der andere Teil wird sofort reflektiert und geht somit der Erde verloren (2). Wenn diese Werte auch für die präsen- te Erde gelten, so dürfte zu den frühen Verhältnissen nur graduelle Unterschiede bestehen. Wenn wir den Massenverlust der Sonne durch Strahlung mit $4,15 \cdot 10^6 \text{ t / sec}$ und die Gesamt- masse der Sonne heute mit $1,983 \cdot 10^{33} \text{ g}$ (1) annehmen, so hat die Sonne in den vergangenen 10^9 Jahren mit $13,097 \cdot 10^{28} \text{ g}$ zwar weniger als die Hälfte ihres damaligen Gewichtes verloren, jedoch dürfte sich dieser Prozentsatz nicht wesentlich auf die verwertete Energiezufuhr zur Erdoberfläche auswirken. Eine weitere Energiequelle stellt der Anteil der ultravioletten Strahlen aus der gesamten Sonneneinstrahlung dar. Es werden Werte für Strahlen von 4000 Å und weniger mit $4,8 \cdot 10^{20} \text{ Cal / a}$ angegeben (3). Weitere Energiequellen entstehen für die Erde durch Vorgänge in oder auf ihr. Die Eigenwärme setzt sich aus mehreren Faktoren zusammen (4).

(1) Lexikonwert

(2) Koller, L.: Ultraviolet radiation.
Wiley 1952

(3) Sanderson, J.A; Hulburt, E.O.: Sunlight as a Source of Radiation
Radiation Biology
2, 95, 1955

(4) Quiring, H.: Weltkörperentstehung.
Ergänzungsheft 250 zu Petermanns Mitteilungen.
VEB Geogr.-Karthogr. Anstalt Gotha 1953

Die Anfangstemperatur, die Quiring mit 5500°C annimmt, habe durch Wärmestrahlung rasch abgenommen, so daß sie zu Beginn des Archaikums bereits 500°C betrug und vom Beginn des Bio-ozeanikums bis zum Ende des Devon von 60 auf 25°C abfiel. Im Gegensatz zu diesen Oberflächentemperaturen haben die Werte für den Erdmittelpunkt nicht so rapid abgenommen. Die Bildungswärme (Bildungsenthalpie) chemischer Verbindungen hat angeblich in der Frühzeit eine wichtige Rolle gespielt. Besonders waren es die Reaktionen $2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$ und $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$, durch die bedeutende Wärmemengen frei wurden. So soll die Erde in Pyroaerikum aus der Bildung zweiatomiger Gase eine Wärmezufuhr von $2,7 \cdot 10^{27}$ Cal erfahren haben. Weiterhin seien die Verflüssigungs- und Erstarrungswärme bei der Änderung des Aggregatzustandes zu nennen. Gegenüber den anderen Quellen wird hierbei nur eine geringe Menge an Wärme frei. Beim Übergang der Erdschale vom gasförmigen zum flüssigen Zustand sollen etwa $6 \cdot 10^{27}$ Cal freigeworden sein.

Eine sehr wichtige Energiequelle für den Ursprung des Lebens ist in der elektrischen Entladung, sei es gewittrige oder stille elektrische Entladung, zu sehen.

Nehmen wir an, daß in $16 \cdot 10^6$ Gewittern jährlich pro Sekunde 100 Blitze mit einer mittleren Energie von 5000 kWh (1) auf die Erde niedergehen, so ergibt das bei $3,1558 \cdot 10^9$ Blitzen im Jahr eine Energiezufuhr für die gesamte Erdoberfläche von $2,71 \cdot 10^{15}$ Cal. Die elektrische Energie stellt also nur einen geringen Teil der gesamten Energiezufuhr dar. Der Anteil der stillen Entladung wiederum dürfte unbedeutend sein (Oparin). Es muß zwar noch erwähnt werden, daß die Gewittertätigkeit der Urwelt bedeutend reger angenommen wird, jedoch wird sie einen entscheidenden Beitrag nicht geleistet haben.

(1) Lexikonwert

Ein letzter Anteil der gesamten Energiezufuhr wird von der Radioaktivität bestritten. Dieser Atomzerfall der natürlichen radioaktiven Stoffe ist vornehmlich in der Granitschicht der Lithosphäre zu suchen. In der Urzeit war es hauptsächlich die Energie, die beim radioaktiven Zerfall des K^{40} frei wurde. Bei einer relativen Kalium - Menge von 0,12% und einer Erdmasse von $6,1 \cdot 10^{27}$ g errechnet sich eine Gesamtmenge an Kalium von $0,73 \cdot 10^{25}$ g. Legen wir noch für die Menge des K^{40} ($= 0,012\%$ der Gesamtmenge) den Wert von $0,88 \cdot 10^{21}$ g, für die Halbwertszeit des K^{40} den Wert von $1,5 \cdot 10^9$ und für das Erdalter den Wert von $3 \cdot 10^9$ Jahren fest, so ergibt das für die Wärmeproduktion beim Zerfall des K^{40} eine Energiezufuhr von $6,1 \cdot 10^{29}$ cal. Weitere Berechnungen ergeben, daß in den ersten $1,5 \cdot 10^9$ Jahren das K^{40} allein in der Lage war, eine Temperatur bis zu 1300°C zu gewährleisten.

Der Abbau des U^{235} zu Blei ergibt für die Zeit von vor $2,8 \cdot 10^9$ bis zu $9 \cdot 10^8$ Jahren mit einer Wärmeproduktion von $3 \cdot 10^{29}$ cal nur etwa die Hälfte des K^{40} .

Alle radioaktiven Prozesse zusammengenommen ergeben nur etwa eine Energiezufuhr von $10,6 \cdot 10^{29}$ cal für die erste Hälfte des Erdalters bis heute (1).

Obwohl die elektrische Energie der Gewitter nur einen geringen Beitrag im Vergleich zu den anderen Energieformen geliefert haben kann, ist sie wegen ihres Charakters besonders geeignet für Untersuchungen über die Bildung organischer Stoffe.

(1) Latimer, W.: Astrochemical Problems in the Formation of the Earth.
Science 112, 101, 1950

3. 2. Die Apparatur

1. Die Glasanlagen

1. Modifizierte Miller'sche Anlage (1. Anlage)

Unsere erste Anlage diente der Reproduktion der Versuche, wie sie Stanley L. Miller angegeben hat (1). Die dazu ver-

wandte Apparatur glich im wesentlichen der Miller'schen (siehe nebenstehendes Schema). Bei

dieser wurde das Wasser in der kleineren Kugel durch Erhitzen in den Bereich des Funkens gebracht. Das U - Rohr sollte eine falsche Zirkulation verhindern. Die nichtflüchtigen Verbindungen setzen sich dabei in der kleinen Kugel ab. Von dieser Grundkonstruktion ausgehend, wurde eine Anlage entwickelt, deren kleinere Kugel sich in einem Wasserbad befand. Ein Kontakttermometer sorgte für die konstante Temperatur, indem die Heizplatte des Wasserbades über ein Relais mit dem Thermometer geschaltet war. Das

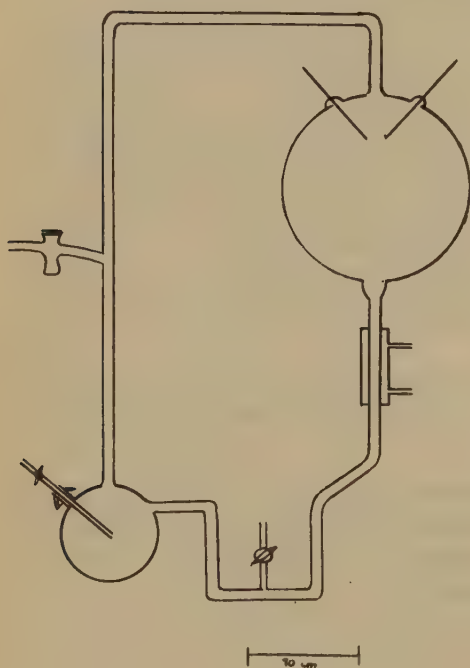
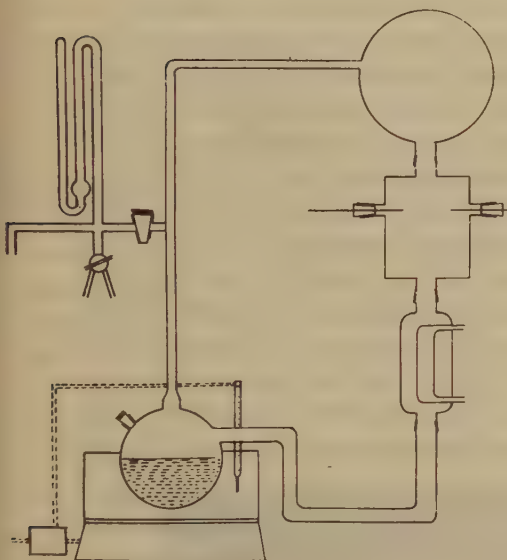


Abb. 4: Anlage n. Miller (1)

Wasser verdampfte in der kleineren Kugel ("Urmeer") und gelangte so über ein Steigrohr und einen waagrechten Teil in die größere Kugel ("Uratmosphäre"). Dabei trat bereits eine Vermischung des Wasserdampfes mit der sich in diesen Teilen befindenden Atmosphäre

(1) Miller, St.L.: Produktion of Some Organic Compounds
J. Am. Chem. Soc., 77, 2351, 1955

verschiedener Gase ein. Der Hauptteil der Gase befindet sich in der größeren Kugel. Hier ist eine Abweichung von der Miller'schen Vorlage zu sehen, in der die "Gewitterkugel" nicht von einem

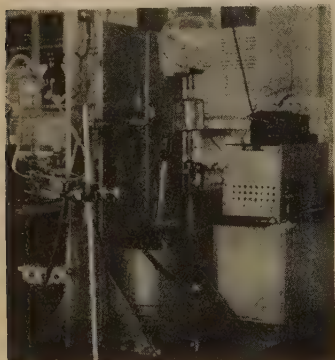


größeren Gasbehälter getrennt ist. Die Trennung erschien angezeigt, um den Gasen und dem Wasserdampf genügend Gelegenheit zur Mischung geben zu können. Für eine Gaszirkulation besteht ja keine Möglichkeit. Die Gasmoleküle können also nur durch den Strom des Wasserdampfes mitgerissen werden.

Der Funkenbehälter hatte keine kontinuierliche Innenfläche, sondern war an zwei Seiten nach innen stark eingezogen, um Kriechströme zu vermeiden. Nachdem der Wasserdampf-Gas-Strom die Funkenstrecke passiert hatte, trat in der darauffolgenden Kühlvorrichtung eine Kondensation ein, die dazu führte,

Abb. 5: 1. Anlage (modif. n. Miller) daß das U - Rohr einige Stunden nach Versuchsbeginn schon mit Flüssigkeit gefüllt war. Als der Spiegel sich eingestellt hatte, konnte das Kondensat wieder in das "Urmeer" zurückfließen. Auf die Möglichkeit, aus dem U - Rohr Proben entnehmen zu können, wurde verzichtet, da lediglich an dem Endergebnis Interesse bestand. Die Apparatur war so konstruiert, daß sich die nicht flüchtigen Substanzen in der kleineren Kugel ansammeln konnten.

In den Dimensionen wurde ungefähr der 1,5 - fache Wert der Miller'schen Angaben verwandt. Es wurde danach getrachtet,



von einer möglichst großen Gasmenge bei relativ kleinem Wasseranteil bei den Versuchen auszugehen. Die Anlage bestand aus sechs Teilen mit entsprechend sechs Übergangsstellen. Mit den beiden Öffnungen für die Elektroden und der Zuführungsöffnung lagen also neun Orte vor, die für Undichtigkeiten prädestiniert waren. Erst nach mehreren Versuchen war es möglich, unter Verwendung von PVC - Schlauch - Übergangsstücken und Silikonpaste für die Schliffe

Abb. 6: nach Miller modifizierte Anlage

das Vakuum in der Apparatur zu halten. Die Gasfüllung der Anlage erfolgte über ein waagrechtes Ansatzstück, an dem der Druckmesser angeschlossen war. Die Darstellung und Zuführung der Gase, sowie die Erzeugung der Funkenstrecke erfolgte in der gleichen Weise, wie sie später für die neue Anlage ebenfalls verwendet wurde (s.d.). Desgleichen wurde das Einengen und der qualitative Nachweis der entstandenen Substanzen wie in den ersten Hauptversuchen gehandhabt.



Abb. 7 HF - Generator

3. 2. 1. 2. Die neue Anlage (2. Anlage)

Aus vielen Erfahrungen heraus, die in den verschiedenen Versuchen mit der modifizierten Miller'schen Apparatur gewonnen wurden, entwickelten wir eine neue Anlage. Wesentlich zu einer Abänderung trugen die Vorstellungen bei, die wir von den in der Apparatur sich ereigneten Radikalreaktionen hatten.

Die Dimensionen wurden verkleinert, denn was sich in einer großen Anlage abspielt, muß unter den gleichen Bedingungen auch in einer kleineren anzutreffen sein. Wir waren uns jedoch im klaren darüber, daß wir sehr geringe Mengen Substanz erhalten werden. Wie aus der beigegebenen Skizze hervorgeht, hatte die neue Anlage eine Gesamtbreite von 20 cm und eine Höhe von 26 cm. Übergangsstücke wurden vermieden. Die verschiedenen Teile wurden vom Glasbläser zusammengeschmolzen. Es bestehen jetzt nur noch vier Öffnungen; zwei Hähne sorgen für die Zuführung der Gase und die Durchströmung des Gasteils, eine Öffnung für die auswechselbare Elektrode und eine für das Kontaktthermometer. Die Anlage zerfällt funktionell in zwei Teile. Die untere Hälfte ist so konstruiert, daß das Wasser ("Urmeer") in ständigem Kreislauf begriffen ist. Die obere Hälfte enthält das Gasgemisch ("Ur-Atmosphäre"). Auch die Gase befinden sich in einem dauernden Umlauf. Auf diese Weise ist eine optimale Durchmischung gewährleistet.

Das Wasser wird in dem linken senkrechten Rohr durch eine Heizung, die dem Glas direkt anliegt (s.u.) erhitzt. In dem Rohr befindet sich der Quecksilberbehälter des Kontaktthermometers, der beweglich ist und mit einem Schliff versehen von unten in die Apparatur hineinragt. Die nach oben gerichtete Strömung des erwärmten Wassers setzt sich in dem anschließenden waagrechten Schenkel fort. In der folgenden Kühlfalle sinkt das Wasser wieder nach unten, um in dem weiterführenden waagrechten und dann wieder aufsteigenden Rohr durch das nachströmende Wasser weiterbewegt zu werden. Die Steigung findet ihr Ende an der zur Höhe des Heizrohres kommunizierenden Stelle. Hier ist eine Fritte (G 2) eingeschmolzen, die für einen bewegungsgedämpften Wasserspiegel sorgt. In den aufsteigenden Schenkel wurde die eine Elektrode eingeschmolzen. Auf diese Weise

Der Gasumlauf setzt sich nun durch ein schmales Zwischenstück auf den anschließenden waagrechten Schenkel fort. Von dort fällt das Wasserdampf - Gas - Gemisch über eine Kühlstrecke wieder ab. Über der Fritte angekommen setzt das Gasgemisch in dem schrägen Steigrohr seinen Umlauf fort, um wieder in den Bereich der Düse zu gelangen. Der relativ schnelle Umlauf im Gasteil läßt sich wieder indirekt an dem regen Kondensationsgeschehen in der Kühlstrecke ablesen. Die Kühlung im Gas- teil sowohl als auch im Wasserteil der Anlage wird mit kaltem Leitungswasser betrieben. Die Überlegungen bezüglich der Konstruktion einer Kühlstrecke im Gasteil mit Temperaturen bis zu -108°C mittels Aceton (1) und noch tieferen Werten (2) ließen sich aus technischen Gründen leider nicht verwirklichen. Die Parallele zur Urwelt liegt in den tiefen Temperaturen großer Höhen, in denen eine Radikalbildung stattgefunden haben kann. Das in unserer Apparatur nur schwach gekühlte Gas - Gemisch wird in die Funkenstrecke über der Wasseroberfläche getrieben. Das Glasrohr ist hier erweitert, es kann sich also viel Gas hier ansammeln. Die Radikalbildung direkt über dem Wasserspiegel hat den Sinn, daß die Radikale sofort nach ihrem Entstehen durch die Fritte in das Wasser gelangen, um mit den bereits darin gelösten Molekülen reagieren zu können.

Zur Montage der Apparatur ist zu sagen, daß sie senkrecht auf einem Standbrett (Format: 60 x 90 cm) befestigt wurde. Die elektrischen Leitungen für die Heizung und die Funkenstrecke

(1) Die Kälte - Industrie 40, Nr. 3, 23, 1943

(2) Kuprianoff: Die fest Kohlensäure. Stuttgart 1953
(Temperaturen bis zu -120°C können in einem Gefäß mit Aceton und kleinen Stückchen fester Kohlensäure unter Vakuum erreicht werden)

wurden durch Bohrungen im Brett der Anlage zugeführt.

Die Schläuche für die Wasserzu- und -abführung der beiden Kühlstrecken wurden ebenfalls durch das Brett geleitet. Das Quecksilberbarometer war aus Gründen der Sicherheit in ähnlicher Weise auf dem Standbrett befestigt und so mit der Apparatur direkt verbunden.



Abb. 9:

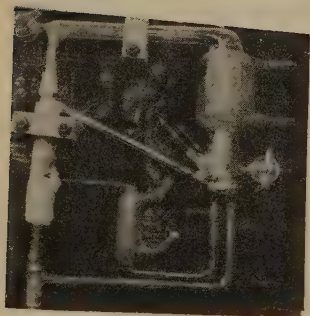


Abb. 10:

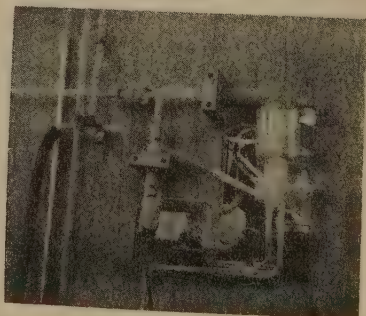


Abb. 11:

(Abb. 9 - 11: Die neue Anlage)

3. 2. 2. Die elektrische Anlage

1. Der Hochfrequenz - Generator

Um einen ausreichenden elektrischen Funken als Energielieferanten für die Versuche zu gewinnen, war es notwendig, eine geeignete Anlage zu entwickeln, die aus einer Teslaspule und einem Hochfrequenz - Generator bestand.

Die Teslaspule war aus vier Sekundärspulen, die symmetrisch zu der einen Primärspule angeordnet waren, und einem Kern



aus Hochfrequenz-Eisen aufgebaut. Die aus Pertinax gefertigten Sekundärspulen hatten auf 12 Lagen je 15 Windungen eines umspannenen Drahtes. Bei allen vier Spulen ergibt dies eine Gesamtzahl von 720 Windungen. Zwischen den Lagen befand sich zur Isolation Fettpapier. Die Primärspule hatte 100 Windungen mit einer Mittelan-

Abb. 12: Die Teslaspule

zapfung, so daß sowohl 50 als auch 100 Windungen geschaltet werden konnten. Der Spulenkern bestand aus einem Pertinax - Rohr mit 14 Ferrit - Stäben in Paraffin - Einlagerung. Die Stäbe hatten eine Länge von 14 cm und einen Durchmesser von 9 mm. Alle weiteren Abmessungen der Teslaspule sind der beigegebenen Bauskizze zu entnehmen (Abb. 13).

Der mit zwei Leistungspentoden (RL 12 P 35) ausgestattete Röhrengenerator war im Gegentakt aufgebaut und konnte im Anodenkreis mit einem Doppeldrehkondensator abgestimmt werden. Die Schwingkreisspulen bildeten zugleich die Primärspule des Tesla - Transformators. Um die Ausbreitung der Hochfrequenz - Energie möglichst klein zu halten, wurde der Generator einschließ- lich des Tesla - Transformators sorgfältig abgeschirmt. Die

Zuführung der Heizspannung erfolgte über Durchführungs-kondensatoren, die Zuführung der Anodenspannung über eine gekammert aufgebaute Siebkette aus Hochfrequenz - Drosseln und Durchführungskondensatoren. Die Leistung konnte durch einen Widerstand innerhalb gewisser Grenzen verändert werden (s. Abb. 17).

Zur weitgehenden Abschirmung war die Teslaspule in einem Holzkasten untergebracht, der von innen und außen mit einem Drahtgeflecht bespannt war.

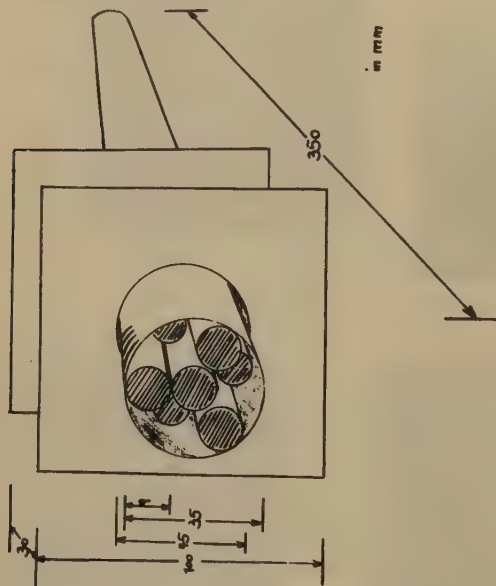


Abb. 13:
Bauskizze der
Teslaspule

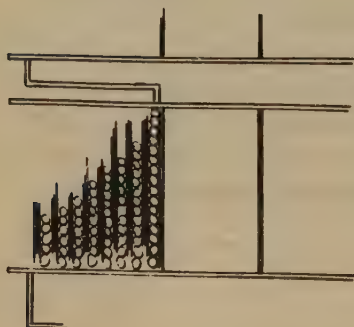




Abb. 14: HF - Generator (Frontansicht)



Abb. 15: HF - Generator (Stirnplatte abgenommen)

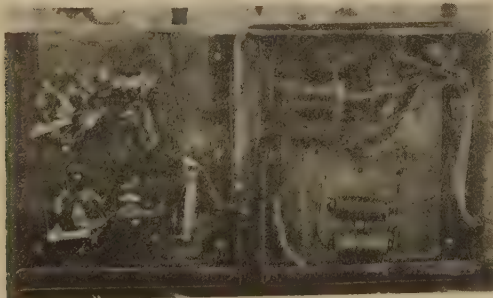


Abb. 16: HF - Generator (Bodenplatte)

3. 2. 2. 2. Der Hochfrequenz - Cauter

Neben dem Röhrengenerator wurde bei den Versuchen z.T. ein Funkenstrecken - Generator verwandt. Es wurde dazu der "Chirurgie Mikrotherm" der Siemens - Reiniger - Werke Erlangen (Mikrotherm R 227 / 0544) umgebaut. Das Gerät war auf Koagulationsstellung eingestellt. Die thermische Schutzschaltung im Primärkreis des Netztransformators machte in der ursprünglichen Form des Gerätes einen Dauerbetrieb unmöglich. Um den Dauerbetrieb zu gewährleisten, wurde unter Verzicht auf die Schutzschaltung durch Verwendung anderer Vorwider-

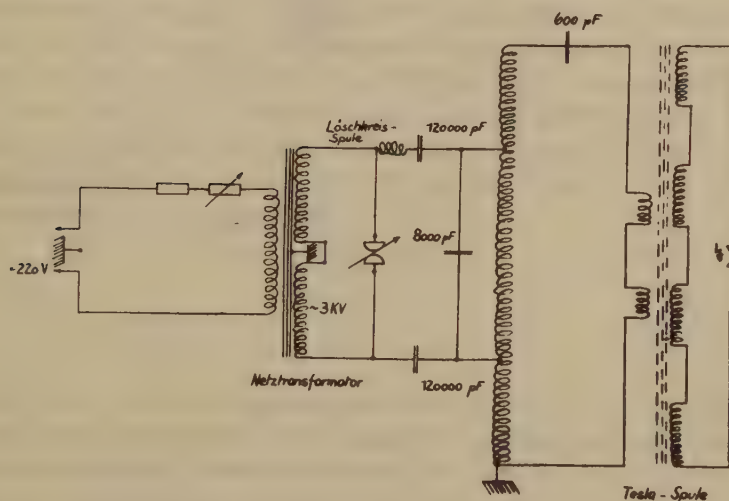


Abb. 18: Schaltschema des abgewandelten "Chirurgie Mikrotherm" (Schaltbild: H 170 Tz 15)

stände (4 Glühlampen in Parallelschaltung) eine hinreichende Strombegrenzung erreicht.

3.2.2.3. Die Heizungsanlage

Während bei der ersten Anlage dem Wasser die Wärme einfach durch ein Wasserbad zugeführt und die Temperatur durch einen Thermostaten konstant gehalten wurde, war bei der neuen Apparatur nach einer anderen Möglichkeit zu suchen. Für das relativ kleine

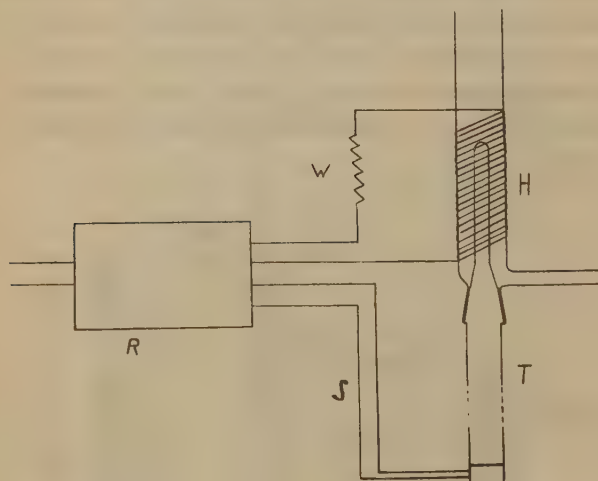


Abb. 19
Schema der
Heizungsan-
lage.

Heizungsrohr ein Wasserbad zu konstruieren, stieß auf zu große technische Schwierigkeiten. Es wurde daher um das Heizrohr in einer Breite von 8 cm etwa 100 Windungen eines Chromnickeldrahtes gewickelt (H). Bei 220 V ergibt eine derartige Heizung jedoch eine so hohe Leistung, daß ein Widerstand vorgeschaltet werden mußte. Es wurde dazu eine Glühbirne benutzt (W). Innerhalb des mit dem Heizungsdraht umwickelten Glasrohres befand sich der Quecksilberteil des Kontaktthermometers (T).

Heizung und Kontaktthermometer waren über ein Relais (R) mit der Netzspannung verbunden (S = Steuerleitung des Kontaktthermometers).

Um ein allzu stoßweises Aufheizen zu vermeiden, mußten entweder nur wenige Windungen Draht verwendet oder aber eine möglichst starke Glühbirne als Widerstand benutzt werden. Es wurde letzteres angewandt, da eine möglichst lange Strecke des Rohres mit Draht umwickelt sein sollte und somit das Wasser auf einer größeren Strecke aufgeheizt wird. Im anderen Falle, d.h. wenn nur wenige Windungen gelegt worden wären, würde das Wasser nur an einer Stelle erhitzt werden. Ein der das Stoßen verursachende Siedeverzug wäre dann nicht zu vermeiden. Weiterhin wurde das aufsteigende Rohr über der Wasseroberfläche des Heizrohres mit Asbestfaden bis über die Düse hinaus umwickelt. Damit wurde erreicht, daß sich der Wasserdampf nicht schon an dieser unerwünschten Stelle kondensiert. Da die stärkste Erhitzung an der Oberfläche erfolgt, trug diese Maßnahme ebenfalls dazu bei, daß das Wasser im Heizrohr nicht stößt. Darüberhinaus befanden sich im Bereich der Heizung neben dem Quecksilberteile des Kontaktthermometers einige Siedekapillaren. Da das Stoßen in der evakuierten Anlage eine ziemliche Beanspruchung des Glases darstellte, wurde bei den letzten Versuchen erst dann das Wasser erhitzt, als die Gasfüllung bereits beendet war. Infolge des Druckes von etwa 250 mm Hg siedet das Wasser nicht mehr bei tieferen Temperaturen, sondern erst um 70 °C.

3.3. Die Versuchsanordnung

Neben der eigentlichen Versuchsanordnung wurde eine Anlage aufgebaut, die der Gasentwicklung, der Zuführung zur Apparatur und der Druckkontrolle diente. Sie bestand aus sechs Teile, einer Gasflasche, einer Waschflasche, ein Gefäß zur Darstellung des Ammoniak, einem Wasserzersetzungsapparat, einem Sammelkolben und dem Barometer. Die Methan-Flasche war direkt mit dem Sammelkolben verbunden, im Nebenschluß war die Waschflasche angeschlossen. Der Ammoniakentwickler und der Wasserzersetzungsapparat waren parallel geschlossen und endeten ebenfalls im Sammelkolben. Von dort konnte das Gasgemisch unter der Druckkontrolle des dahinter geschalteten Barometers direkt in die eigentliche Versuchsanordnung einströmen. Die Methanflasche, die Waschflasche und der Sammelkolben entsprechen den üblichen Vorstellungen. Der Ammoniakentwickler besteht aus einer Saugflasche, einem Tropftrichter und einem Liebig - Kühler. Der Wasserzersetzungsapparat ist bei uns im Institut gebaut worden, entspricht jedoch den üblichen Ausführungen. Das Quecksilberbarometer ist nach eigenen Angaben vom Glasbläser hergestellt worden. Es hat eine Höhe von 80 cm. Die einzelnen Teile dieser Nebenanlage waren vakuumdicht ständig miteinander verbunden.

Das Methan wurde von der Bergwerksgesellschaft Hibernia AG, Wanne-Eickel geliefert. Das Gas hatte nach Auskunft der Lieferfirma einen Reinheitsgrad von ca 95 - 98 %. Der Restgasanteil bestand aus etwa 0,6 - 1,2 Vol.-% $C_2H_2H_4$, 0,4 - 0,6 Vol.-% O_2 , 0,4 - 2,2 Vol.-% CO und 0,6 - 1,2 Vol.-% N_2 .

Den Ammoniak entwickelten wir durch Erhitzen einer konzentrierten wässrigen Ammoniaklösung.

Die Verunreinigung des auf diese Weise entwickelten Ammoniaks setzt sich aus Spuren von Stickstoff und Sauerstoff zusammen.

Der Wasserstoff wurde in einem Wasserzersetzungsapparat entwickelt. Die Bedingungen waren die üblichen. Der Hauptteil der Verunreinigung soll aus Spuren von Stickstoff bestehen.

Eine Reinigung der Gase von den Verunreinigungen, wie sie hier angegeben wurden, wurde nicht für notwendig gehalten, da einerseits eine größere Reinheit nicht erforderlich war, andererseits die Beseitigung der 2-5 Vol.-% Restgase des Methans und die Spuren bei den beiden anderen Gasen eine zu aufwendige technische Apparatur erfordert hätte.

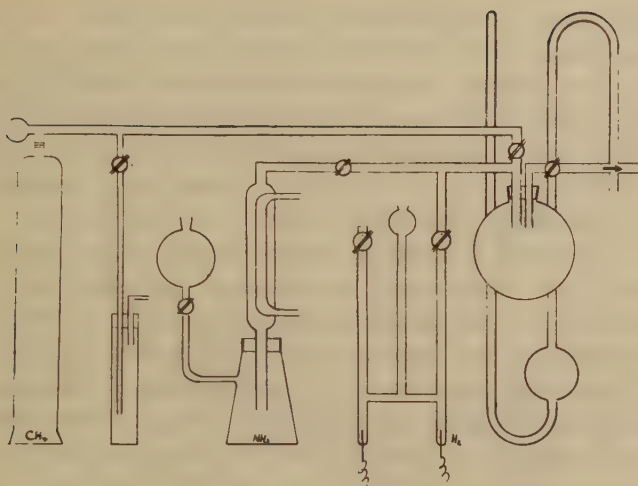


Abb. 20: Versuchsanordnung

Die Versuchsvorbereitungen gestalteten sich nun wie folgt. Zuerst wurde die eigentliche Versuchsanordnung sowie die Nebenanlage mit der Wasserstrahlpumpe bis auf etwa 16 mm Hg (entsprechend dem Wasserdampfdruck des im "Urmeer" sich befindenden Wassers) evakuiert. Wie aus der beigelegten Skizze ersehen werden kann, reichte das Vakuum in der Nebenanlage bis an den Dreiwegehahn vor der Methan - Flasche, bis an den Sperrhahn des Tropftrichters im Ammoniakentwickler und beim Wasserzersetzungsgesetz bis an den H_2 - Schenkel. Da das Vakuum nicht bis an das Reduzierventil der Methan - Flasche herangeführt werden durfte, wurde das Ansatzstück an das Ventil bis zur Waschflasche vor der Füllung der gesamten Anlage einige Minuten durchströmt. In dem Schlauchstück vor dem Dreiwegehahn befand sich nun mit großer Sicherheit keine Luft mehr. Wurde jetzt mittels des Dreiwegehahns die Verbindung von der Flasche zur Apparatur freigegeben, so konnte dadurch die Anlage bis zu dem gewünschten Druck, abzulesen an dem angeschlossenen Barometer, gefüllt werden. Darauf wurde die Verbindung wieder unterbrochen. In der gesamten Anlage befand sich nun der gewünschte Methan - Druck. Als nächstes Gas wurde Ammoniak zugeführt. Die konzentrierte wässrige Ammoniaklösung wurde vorsichtig tropfenweise aus dem Tropftrichter

in die Saugflasche einfließen gelassen. Sollte sich dabei in dem Vakuum etwas Wasserdampf entwickeln, so konnte sich dieser in dem dahinter geschalteten Liebig - Kühler kondensieren. Die Tropfenzahl der Ammoniaklösung wurde unter Kontrolle des Barometerstandes so dosiert, bis der gewünschte Gasdruck erreicht war. In der gesamten Anlage befand sich jetzt ein Methan - Ammoniak - Gemisch. Um nun noch den Wasserstoff zuzuführen, wurde die Verbindung zwischen dem H_2 - Schenkel des Wasserzersetzungapparates und der Anlage freigegeben, bis auch dieser Partialdruck erreicht war. Jetzt befand sich also in der gesamten Anlage das für den Versuch gewünschte Gas - Gemisch. Nun wurde durch einen Hahnschluß die Haupt- von der Nebenanlage getrennt. In die Nebenanlage wurde dann bis zur nächsten Gasfüllung Luft eingelassen. Für die Hauptanlage mußte darauf die Heizung eingeschaltet werden. Dies geschah mit mehreren Unterbrechungen, um das Wasser in dem Heizrohr nicht zu schnell zu erwärmen und damit ein Stoßen zu vermeiden. War erst einmal der Wasserstrom in Gang gebracht, war eine Beruhigung der Wasseroberfläche eingetreten. Jetzt wurde auch der Generator eingeschaltet. Damit hatte der Versuch begonnen.

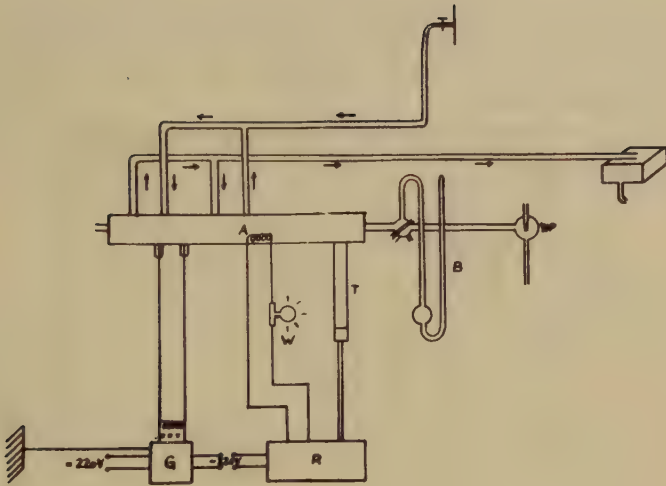


Abb. 21: Schematische Darstellung der gesamten Versuchsanordnung

- A = Glasapparatur
- B = Barometer
- WP = Wasserstrahlpumpe
- T = Kontaktthermometer
- W = Widerstand
- R = Relais
- G = Generator

3.4. Die Versuche

1. Die Vorversuche

Unter dem Begriff der Vorversuche sollen die Reproduktionen der Versuche verstanden werden, wie sie St. L. Miller angegeben hat. Es wurde dafür die modifizierte Miller'sche Anlage, wie sie oben beschrieben worden ist, verwandt. Über die Versuchsanordnung und die Durchführung ist oben schon das wichtige gesagt. Über den qualitativen Nachweis der entstandenen Produkte wird in dem entsprechenden Abschnitt die Rede sein.

In der folgenden Tabelle sind nur die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse aufgeführt.

Lfd.Nr. des Versuchs	Dauer der Versuche in Tg.	Vakuum (mm Hg)	Wasser (cm ³)	Tempe- ratur (°C)	Partial- Methan (mm Hg)	Druck der Gase Wasser-Ammoniak (mm Hg)	(Anm. 2)	Glykokoll	Ergebnisse (Anm. 3) Rf-Werte der gefundenen Aminosäuren (Anm. 4)	Sarkosin, α-Amino- buttersäure u.a.Vbg.
(Anm.1)	7				200	100	200	Glykokoll	α - Alanin	β - Alanin
VV 1 (Anm.5)	7	16	500	70	200	100	200	Glykokoll 0,326 0,435	α - Alanin 0,480 0,567	β - Alanin 0,340 0,378
VV 2	7	20	500	70	200	100	200	Glykokoll 0,296 0,462		β - Alanin 0,319 0,435
VV 3 (Anm.6)	6	20	500	75	50	35	35 (Anm.2)	Glykokoll 0,308 0,371	? 0,074 0,077	Arginin ? 0,159 0,885
										Arginin ? 0,173 0,796

Anmerkung zur Tabelle

- Anm. 1: Die bekannten Versuchsbedingungen und die von ihm gefundenen Aminosäuren nach Miller (Miller, St.L.: J.Am. Chem.Soc.77, 2351, 1955).
- Anm. 2: Im 3. Vorversuch wurde statt des Ammoniaks Stickstoff verwandt, wie es einem Vorschlag Millers entspricht (dessen run 6!).
- Anm. 3: Wegen der R_f - Werte der Test - Chromatogramme wird auf das entsprechende Kapitel verwiesen (3.5.1.1.).
- Anm. 4: R_f - Werte der von uns gefundenen Aminosäuren. Der obere Wert gilt für die Butanol-Phase, der untere für die Phenol-Phase.
- Anm. 5: Während des Versuches haben sich an den Elektroden Kohlenbrücken gebildet, eine Erscheinung, die später nicht mehr beobachtet wurde.
- Anm. 6: In diesem Versuch werden an Gasmengen nur der vierte Teil dessen genommen, die Miller angegeben hatte.

3.4.2. Die Leerversuche.

Unter dem Begriff der Leerversuche sollen die Versuche verstanden werden, die zur Widerlegung verschiedener Kritiken unternommen wurden. Schon als St.L. Miller seine Versuche durchführte, gab man zu Bedenken, daß sich Bakterien in der Apparatur entwickeln könnten. Die Bedingungen unter denen die Leerversuche durchgeführt wurden, entsprechen in etwa denen der Vor- und Hauptversuche. Die Versuche LV 1 und 2 wurden in der modifizierten Miller'schen Anlage, die Versuche LV 3 und 4 in der neuen Anlage unternommen. Im Leerversuch 1 läuft die Apparatur ohne Gasfüllung, also im Vakuum und ohne Einwirkung der Funkenstrecke. Im Leerversuch 2 wird ebenfalls ohne Gasfüllung gearbeitet. Jedoch ist hier die elektrische Entladung wirksam. Im Leerversuch 3 ist statt eines künstlichen Gas-Gemisches atmosphärische Luft verwandt worden. Endlich wurde im Leerversuch 4 die Gasfüllung gebraucht, wie sie im Hauptversuch 5.2. angegeben ist. Hier wurde ebenfalls wie in diesem eine fraktionierte Gasfüllung vorgenommen. LV 4 entspricht also bis auf die ausbleibende elektrische Entladung völlig dem 5. Hauptversuch.

Versuchsnummer	Dauer der Versuche (in Tg.)	Vakuum (mm Hg)	Wasser (cm ³)	Temperatur (°C)	Partialdruck Methan (mm Hg)	Partialdruck Wasser-Ammoniak (mm Hg)	Ergebnis
LV 1 (1)	7	16	250	70	-	-	- keine ninhydrinpositive Substanzen
LV 2 (1)	7	16	500	70	-	-	- keine ninhydrinpositive Substanzen
LV 3 (2)	7	20	36	40	250 mm Hg atmosphärische Luft		- keine ninhydrinpositive Substanzen
LV 4 (2)	7	16	36	40	100	50 100	- keine ninhydrinpositive Substanzen (papierelektrophoretischer Nachweis)

{ 1 } Versuche in der alten Anlage
{ 2 } Versuche in der neuen Anlage

3.4.3. Die Hauptversuche

Unter dem Begriff der Hauptversuche sollen die Versuche verstanden werden, die ausschließlich in der von uns entwickelten Anlage durchgeführt wurden. Wesentlich neue Gaszusammenstellungen sind dabei nicht untersucht worden, sondern die angegebenen Werte nach Miller, Pawlowskaya oder Heyns berücksichtigt worden. Wie später noch auszuführen sein wird, dürften die geringen Ausbeuten der ersten Versuche auf die kleinen Abmessungen der Anlage und die damit verbundene geringe Gasmenge zurückzuführen sein. Aus diesem Grunde wurde in den beiden letzten Versuchen (5.1. und 5.2.) eine fraktionierte Gasfüllung vorgenommen, d.h. während der Versuchswoche wurde die Anlage viermal mit einem neuen Gasgemisch gefüllt.

In Tabelle 1 sind die Hauptversuche wiedergegeben und die Bedingungen, unter denen sie durchgeführt wurden. Die Ergebnisse der ersten drei Hauptversuche sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Der erste Versuch zeigt im Papierchromatogramm einen sicher georteten, aber nicht identifizierten ninhydrinpositiven Fleck und zwei weitere, deren Lage wegen ihrer Schwanzbildung nicht sicher anzugeben ist. Das Hydrolysat enthält Glykokoll (durch Testvergleich bestimmt). Da das Chromatogramm des Hydrolysats sich wesentlich von dem des Substrates unterschied, muß vor der Hydrolyse eine andere Substanz vorgelegen haben. Es läßt sich also eine Auftrennung vermuten. Die weiteren Bestandteile neben dem Glykokoll dürften jedoch in so geringen Mengen vorgelegen haben, daß eine Darstellung nicht möglich war.

Im 2. Hauptversuch wurde Glykokoll synthetisiert. Das Hydrolysat ergab neben dem Glykokoll einen weiteren ninhydrinpositiven Fleck, dessen Lage jedoch auch nicht genau bestimmt werden konnte.

Aus dem 3. Hauptversuch ließen sich keine Ergebnisse nachweisen.

Der 4. Hauptversuch (Tabelle 3) zeigte im Chromatogramm 3 ninhydrinpositive Flecke, die in der Butanol - Phase nicht gewandert sind. Das Hydrolysat zeigte neben zwei nicht identifizierten Flecken sicher bestimmtes Glykokoll und β - Alanin.

Ähnliche Ergebnisse zeigte der 5. Hauptversuch. Hier konnte jedoch im Substrat Glykokoll und β - Alanin schon nachgewiesen werden (Abb.22). Nach der Hydrolyse traten neben Glykokoll und β - Alanin 3 weitere Flecken auf, die jedoch nicht identifiziert wurden. (Abb. 24).

In einem Vergleichschromatogramm wurde mit der zu untersuchenden Substanz ein Testgemisch chromatographiert (Abb. 23 und 25). Da bei der Papierchromatographie die Entwicklungsfähigkeit in der Gegend der Hexapeptide merklich nachzulassen beginnt (1) und um eine möglichst genaue Analyse der synthetisierten Substanzen durchzuführen, wurden die Substrate der Hauptversuche 5.1. und 5.2. mit der Hochspannungselektrophorese untersucht. Es zeigt sich, daß die Resultate der beiden letzten Versuche völlig übereinstimmen. Das Gesamtergebnis (von HV 5.1. und 5.2.) ist in Tabelle 4 wiedergegeben, die Deutung wird in der Erklärung zur Tabelle 4 versucht. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der 5. Hauptversuche schematisch dargestellt.

(1) Heyns, K.; Anders, G.: Über Proteine und deren Abbau-
produkte. IV. Das Verhalten
von Eiweißabbauprodukten bei Anwendung der Papier-
chromatographie.
Hoppe - S. 287, 8, 1951

Nummer des Versuches	Dauer (in Tagen)	Vakuum (mm Hg)	Temperatur (°C)	Wasser (cm ³)	Partialdruck der Gase			Ammoniak (mm Hg)
					Methan (mm Hg)	Wasserstoff (mm Hg)		
HV 1 (Anm.1)	8	16	40	36	100	50		100
HV 2 (Anm.2)	7	16	40	36	100	CO ₂ : 100 (Anm.2)		100
HV 3 (Anm.3)	7	16	40	36	100	O ₂ : 25 N ₂ : 75 (Anm.3)		100
HV 4 (Anm.4)	7	16	40	36	100	50		100
HV 5.1. (Anm.4)	7	16	40	36	100 (Anm.5)	50		100
HV 5.2. (Anm.4)	7	16	40	36	100 (Anm.5)	50		100

Tabelle 1: Die Hauptversuche und deren Bedingungen

Anmerkungen zur Tabelle

Anm. 1: Versuch modifiziert nach Heyns (1).

Anm. 2: Die gewählte Atmosphäre entspricht einem Vorschlag von Pawlowskaya (2). Statt des Wasserstoffs wird Kohlenmonoxyd verwandt.

Darstellung des Kohlenmonoxyd:



Anm. 3: Die gewählte Atmosphäre entspricht einem Vorschlag von Heyns (1). Statt des Wasserstoffs wird Stickstoff und Sauerstoff verwandt.

Anm. 4: Bei diesem Versuch werden dem Wasser in der Apparatur 2,4 mg roter Phosphor (= $60 \gamma / \text{cm}^3$) zugefügt, entsprechend den Angaben von Quiring (3) über den Phosphor-Gehalt des Urmeers.

Anm. 5: In diesem Versuche wird die gesamte Atmosphäre am 3., 5. und 7. Versuchstag erneuert.

-
- (1) Heyns, K.,
Walter, W.,
Meyer, E.: Modelluntersuchungen zur Bildung organischer Verbindungen in Atmosphären einfacher Gase durch elektr. Entladung.
Naturwiss. 44, 385, 1957
- (2) Pawlowskaya, T.E.; Pasynski, A.G.:
The Original Formation of Amino Acids under the Action of Ultraviolet Rays an Electric Discharges.
Clark: The Origin of Life on the Earth. London 1959 Seite 151
- (3) Quiring, H.: Lebensanfang
Naturwiss.Rdschau 3, 490, 1950

HV 1 Substrat	058	?	223	?	?	-
HV 1 Hydrolysat	-	-	-	-	-	Glykokoll (Testvergleich) 154 333
HV 2 Substrat	-	-	-	-	-	Glykokoll (Testvergleich) 154 337
HV 2 Hydrolysat	-	-	-	-	?	Glykokoll (Testvergleich) 116 303
HV 3 Substrat	-	-	-	-	-	-
HV 3 Hydrolysat	-	-	-	-	-	-

Tabelle 2: Die Ergebnisse der Hauptversuche 1, 2 und 3.
(R_F-Werte - 0,001)

HV 4 Substanz	03	35	?	03	52	?	69						
HV 4 Hydrolysat								Glykokoll					
								18	32				
										β - Alanin			
										22	54		
HV 5.1. Substrat	08	39	?	?	08	71	81	Glykokoll					
								19	31	β - Alanin			
										30	50		
HV 5.1. Hydrolysat								Glykokoll					
								17	37	β - Alanin			
										22	52		
										?	17	42	
										Sarkosin?	23	72	15
													23
HV 5.1. HV 5.2.													

Zur genaueren Analyse der entstandenen Stoffe wird die Papierelektrophorese verwandt. (siehe Tabelle)

Tabelle 3: Die Ergebnisse der Hauptversuche 4 und 5 (R_F-Werte . 0,01)

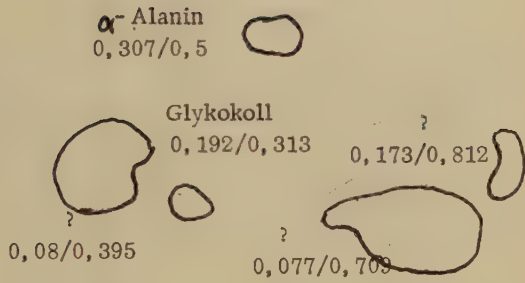


Abb. 22

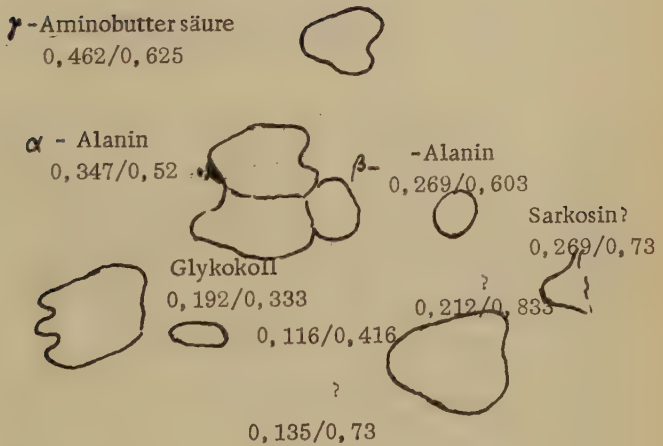


Abb. 23

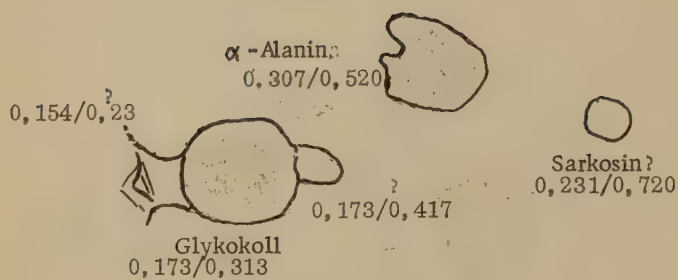


Abb. 24

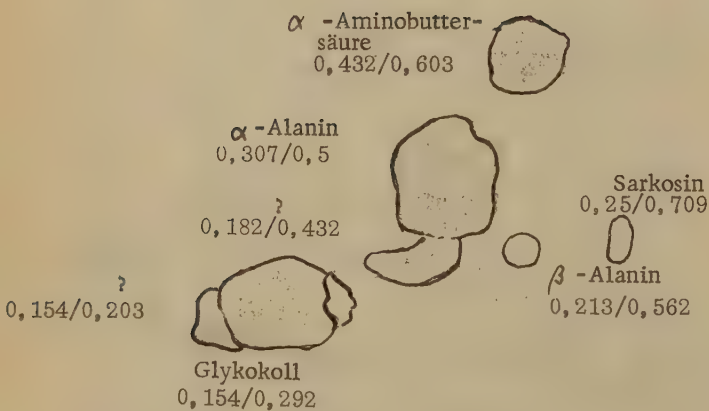


Abb. 25

Nummer des Fleckes	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Substanz (Abb. 26)	Fleck 1 : im elektr. Feld keine Wanderung, im Butanol-Eisessig-Wasser-Gemisch 35:4,2 Fleck 2 : im elektr. Feld 6,3 cm gewandert, im Butanol-Eisessig-Wasser-Gemisch 35:6,9 Fleck 3 : im elektr. Feld 6,9 cm gewandert, im Butanol-Eisessig-Wasser-Gemisch 35:4,8								
Gesamthydrolysat (Abb. 27)	Glykokoll	? Glutaminsäure	-	?	β -Alanin	-	α -Alanin	γ -Aminobuttersäure	Aethanolamin
Fraktionshydrolysat 1 (Abb. 29)	Glykokoll	? Glutaminsäure	? Ornithin	-	-	-	-	-	-
Fraktionshydrolysat 2 (Abb. 30)	Glykokoll	?	? Ornithin	?	β -Alanin	?	-	-	-
Fraktionshydrolysat 3 (Abb. 31)	-	-	-	?	β -Alanin	?	-	-	-

Tabelle 4: Die Ergebnisse der Hauptversuche 5.1. und 5.2.
(Nachweis durch Hochspannungselektrophorese)

Erklärungen zur Tabelle 4:

Die drei ninhydrin-positiven Flecken der Substanz (Abb. 26) wurden (wie in 3.5.2. beschrieben) eindimensional aufgetrennt und eluiert. Sie ergaben nach dem Hydrolysieren für die Bande 1 zwei, für die Bande 2 vier und für die Bande 3 zwei ninhydrin-positive Flecke (Abb. 28). Alle drei Bande zeigen im elektrischen Feld einen schwachen ninhydrin-positiven Fleck, der aufgrund seiner weiten Wanderungsstrecke als basische Substanz angesprochen werden muß. Bei dem zweidimensionalen Fraktionshydrolysat der Bande 1 sind die Flecke 2 und 3 nicht sicher identifizierbar, es könnten jedoch Glutaminsäure und Ornithin sein (Abb. 29). Beim Fraktionshydrolysat 2 wurden die Flecken 2 (breit auseinandergezogen), 4 und 6 bisher nicht identifiziert. Fleck 6 hat nach Cu - Stabilisierung blaue Farbe angenommen (Abb. 30). Im Fraktionshydrolysat 3 sind die Flecke 4 und 6 nicht zu bestimmen gewesen (Abb. 31). Zu dem Fleck 6 ist zu sagen, daß dessen Substanz zu den synthetisierten Verbindungen gehört, da er regelmäßig nach der Hydrolyse zu beobachten ist. Vermutlich handelt es sich um ein Purin- oder Pyridin-Aufbauprodukt. Das Pherogramm des Gesamthydrolysats (Abb. 27) zeigt folgende Ergebnisse: Von den 6 ninhydrin-positiven Flecken konnte der Fleck 4 nicht identifiziert werden. Er zeigt einen gelblichen Farbton, woraus geschlossen wird, daß es sich nicht um eine Aminosäure handelt. Die Flecke 7, 8 und 9 werden im Gesamthydrolysat beobachtet und identifiziert, treten jedoch wegen ihrer zu geringen Menge in den Fraktionshydrolysaten nicht auf.

Eine quantitative Aussage ist wegen der wenigen Substanz nur sehr schwer. Es dürften sich pro Versuch etwa 80 - 100 μ g Substanz gebildet haben.

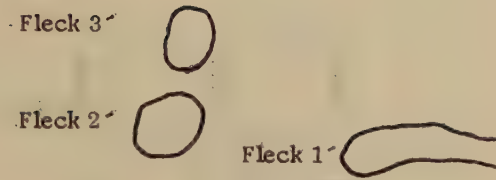


Abb. 26: Substanz des Hauptversuches 5.2.
(zweidimensional)

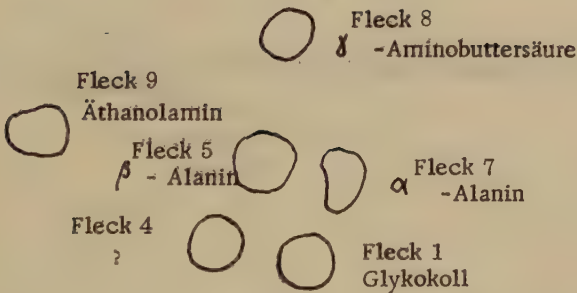


Abb. 27: Gesamthydrolysat (HV 5.2.)
(zweidimensional)

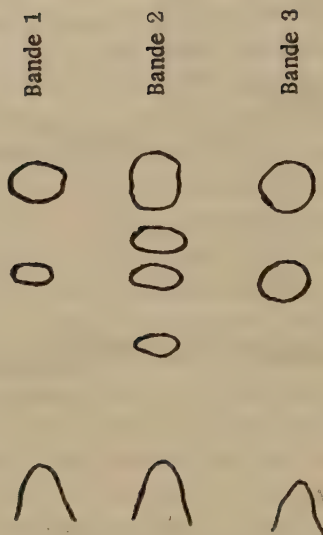


Abb. 28: Substanz des Hauptversuches 5.2.
(eindimensional)

Fleck 1
Glykokoll



Fleck 2
Glutaminsäure?



Fleck 3
Ornithin?

Abb. 29: 1. Fraktionshydrolysat (HV 5.2.
zweidimensional)

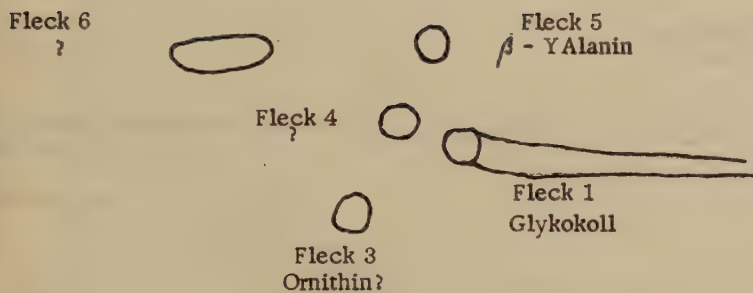


Abb. 30: 2. Fraktionshydrolysat (HV 5.2.)
(zweidimensional)

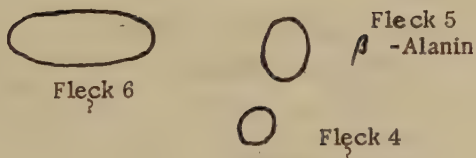


Abb. 31: 3. Fraktionshydrolysat (HV 5.2.)
(zweidimensional)



Fleck 6

?

Abb. 32: 4. Fraktionshydrolysat (HV 5.2.)
(zweidimensional)

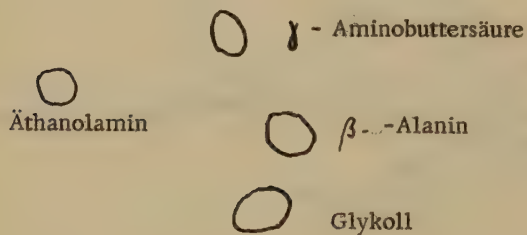


Abb. 33: Testsubstanz
(zweidimensional)

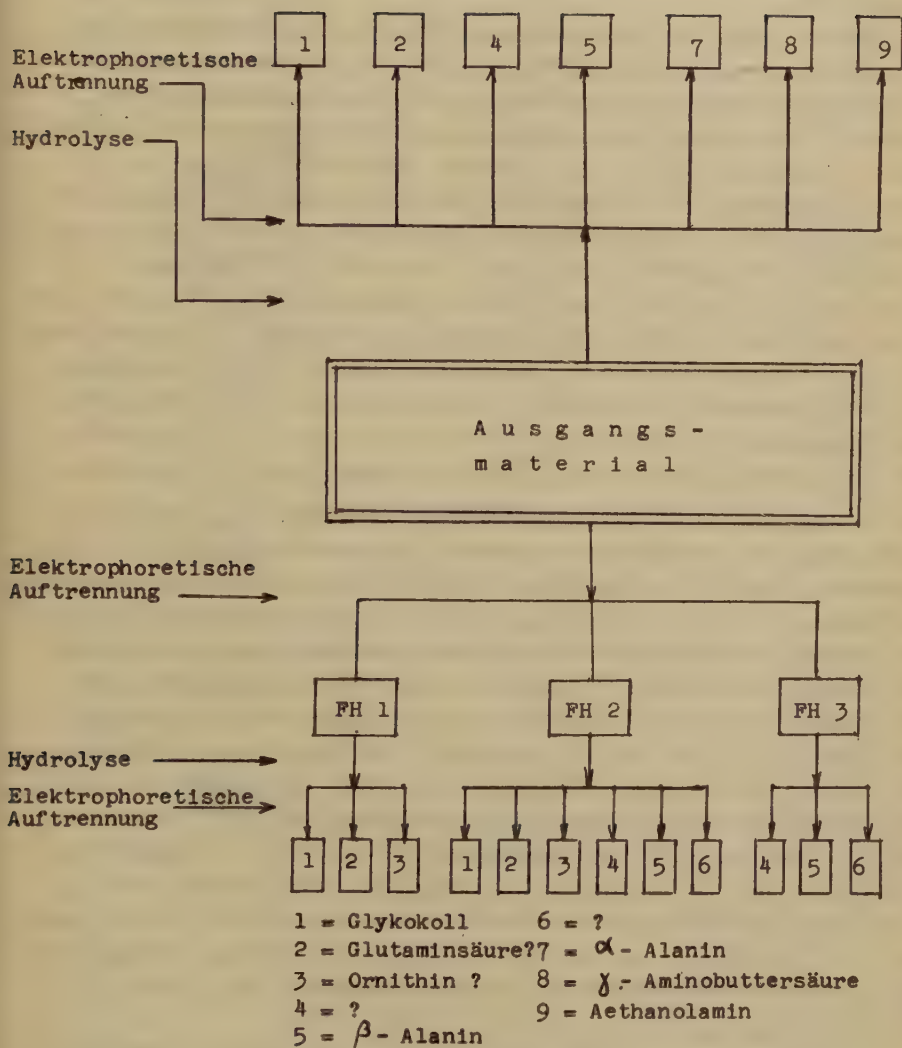


Tabelle 5: Schematische Darstellung der Ergebnisse der 5. Hauptversuche.

3.5. Die Nachweismethoden

1. Der qualitative Nachweis mittels Papierchromatographie.

Da es zunächst darum ging, die Versuche Millers zu reproduzieren, genügte der qualitative Nachweis durch die Papierchromatographie.

Es wurden in etwa 40 Chromatogrammen 26 verschiedene Aminosäuren auf ihre Darstellbarkeit und ihren R_f -Wert getestet. Da sich auf einem Chromatogramm 5 γ einer Aminosäure gerade noch darstellen, wurden je 5 mg eines Standard-Präparates in 5 ml Aquabidest gelöst. Um ein Bakterienwachstum zu vermeiden, wurde den Lösungen 0,3 % Phenol zugegeben. Als Testsubstanz für die Nachweis-Chromatogramme wurde ein Gemisch von den Standard-Präparaten Glykokoll (Fa. Merck, Darmstadt), α -Alanin (Dt. Hoffman - La Roche AG. Grenzach), β -Alanin (Dt. Hoffman - La Roche AG. Grenzach), α -Aminobuttersäure (Californ. Corp. f. Biochem. Research, Los Angeles - Fa. Serva, Heidelberg) und Sarkosin (= n - Methyl-Glykokoll) (Calif. Foundation f. Chem. Research, Los Angeles - Fa. Serva, Heidelberg) hergestellt. Von diesem Gemisch wurde dann später eine 0,01 m - Lösung bereitet. Die gefundenen R_f -Werte sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Aus der Vielzahl der papierchromatographischen Methoden wurde folgende, für uns hinreichende verwandt. Die gesamte Flüssigkeit eines Versuches wurde unter möglichst sterilen Verhältnissen der Apparatur entnommen und sofort mittels einer Wasserstrahlpumpen-Destillation bis auf ein Volumen von 2 cm³ eingeeengt, welches dann im Exsikkator in Gegenwart von Schwefelsäure zur Trockenen eingedampft wurde. Der Rückstand wurde in 2 cm³ Aquabidest aufgenommen und geteilt. Der eine Teil (1 cm³) wurde in einem 2 - cm³-Hydrolyse-Kolben mit 0,5 cm³ 6n-HCl versetzt. Die Luft wurde durch Stickstoff verdrängt und das Kölbchen 24 Stunden im Trockenschrank auf 110 °C erhitzt. Nach der Hydrolyse erfolgt Abkühlung unter 0 °C und Eindampfen im Exsikkator bis zur Trockenen. Der Rückstand wurde zweimal mit je 1 cm³ Aquabidest versetzt und wieder eingedampft und zuletzt wieder in 1 cm³ Aquabidest gelöst. Die Neutralisationsprüfung erfolgt mit p_H - Papier. Dieses Verfahren ist nach Grassmann modifiziert (1).

(1) Grassmann, W.; Hannig, K.; Plöckl, M.: Hoppe-S. 299, 258
1955

Aminosäure	$C_4H_9OH/HCOOH/H_2O$	C_6H_5OH/NH_3
α - Alanin	0,39	0,58
β - Alanin	0,307	0,68
Arginin	0,15	0,79
Asparagin	0,16	0,40
Asparaginsäure	0,26	0,11
α - Aminobutter säure	0,50	0,65
Cystein	0,05	0,22
Cystin	0,02	0,10
Glutaminsäure	0,33	0,22
Glykokoll	0,27	0,40
Histidin	0,09	0,70
Oxyprolin	0,14	0,36
Isoleucin	0,75	0,80
Leucin	0,77	0,80
Lysin	0,09	0,68
Ornithin	0,07	0,59
Phenylalanin	0,34	0,26
Prolin	0,43	0,80
Serin	0,25	0,34
Threonin	0,31	0,43
Tryptophan	0,58	0,72
Tyrosin	0,50	0,58
Valin	0,61	0,75
Taurin	0,25	-
Methionin	0,60	0,76
Sarkosin	0,28	0,75

Tabelle : R_f -Werte der Testchromatogramme.

Zur Chromatographie wurde das Papier Nr. 2043 a der Fa. Schleicher & Schüll verwandt. Wegen der hohen und inkonstanten Blindwerte wurde das Papier durch Überschichten mit einem Essigsäure-Aethanol-Gemisch (1 : 1) und anschließendem Spülen mit Aquadest und Alkohol gereinigt (1).

Mittels einer Mikropipette wurde auf den Papieren je 0,02 ml Substrat am Start möglichst kleinflächig aufgetragen. Für die zweidimensionale Chromatographie benutzten wir folgende Reagentien:

1. Phase: n - Butanol (D_{20} 0,809 - 0,815), 98%-ige Ameisensäure und Wasser im Verhältnis 75 : 15 : 10.

Das Butanol wird mit dem Wasser bis zur Lösung geschüttelt. Die Wasserstoffionen-Konzentration des wässrigen Butanols soll einen p_H von 5,5 - 6,0 betragen (2).

2. Phase: Ammoniakalisches Phenol im Verhältnis

$C_6H_5OH / NH_3 = 6 / 1$. Für ein Chromatogramm wurden 24 g Phenol in 4 cm³ 3%-ige Ammoniaklösung bereitet. Die Papiere liefen dann in einem temperaturkonstanten Raum bei 17 °C in der ersten Phase 17 Stunden, in der zweiten 20 Stunden. Zwischen und nach den Phasen trockneten die Papiere in horizontaler Lage im freien Luftstrom, bis zur Geruchlosigkeit. Zum Schluß wurden die Chromatogramme von beiden Seiten bis zur annähernden Transparenz mit einer Ninhydrinlösung besprüht und wiederum in horizontaler Lage getrocknet. Die Ninhydrinlösung setzte sich zusammen aus 90 ml n-Butanol, 4 ml Wasser, 0,6 ml 98%-ige Ameisensäure, 0,6 ml Pyridin und 500 mg Ninhydrin. Die R_f -Werte wurden in erster Annäherung durch Vergleich mit den Testwerten ermittelt, entgültig durch Vergleich mit den Werten des Testchromatogramms, welches jedes Nachweis-Chromatogramm begleitete. Später bestand jeder einzelne Nachweis aus drei Chromatogrammen, eines enthielt die nachzuweisende Substanz, ein zweites

(1) Kay, R.E.; Harris, D.C.: ABB 63, 14, 1956

(2) Schwerdtfeger, E., Entenman, C.: Angew. Chem. 70, 188, 1958

das Testgemisch mit den zu erwartenden Aminosäuren und ein drittes die nachzuweisende Substanz mit dem Testgemisch.

Die Flecke wurden dann stabilisiert durch Aufsprühen einer Lösung, die aus 5 ml einer gesättigten Kupfernitrat - Lösung, 0,25 ml 20%-ige Salpetersäure und 500 ml Aceton bestand.

3.5.2. Der qualitative Nachweis mittels Papierelektrophorese.

Da die Papierchromatographie zum Nachweis der Oligopeptide nach anderer (1) und auch unserer eigenen Erfahrung nicht den Wünschen entsprach, wurden die Ergebnisse des Hauptversuches 5.2. mittels Papierelektrophorese nachgewiesen. Dazu wurde die Ausgangssubstanz eindimensional entwickelt und die Lage der Flecke auf dem Teilstreifen mit Ninhydrinfärbung festgelegt. Die Streifen wurden ausgeschnitten und mit Aquadest extrahiert. Der Zelluloseanteil wurde abzentrifugiert und der wässrige Überstand unter Infrarotlicht bis zur Trockene eingengt. Die Hydrolyse erfolgte mit 6n - HCl 12 Stunden bei 110 °C im Hydrolyserohr. Die Elektrophorese wurde in dem Pherograph nach Wieland - Pfeleiderer vorgenommen. Im Puffergemisch lag der Eisessig mit 15% und die Ameisensäure mit 5% vor. Es wurde weiterhin bei folgenden Bedingungen gearbeitet:

p_H 2, 1600 /35 V/cm, Laufzeit 30 Minuten,
Temperatur: - 4 °C. Als Träger wurde das Papier MN 214 verwendet. Das Papier wurde in unserem Institut ausgewaschen und sowohl auf Aminosäuren wie auch auf Peptide untersucht. Das Ergebnis lag unter der Nachweisgrenze durch Ninhydrin. Ebenso ergab die Stickstoffanalyse keinen greifbaren Wert. Ein Vergleichschromatogramm wurde ebenfalls auf Peptide im Papier untersucht. Auch hierbei ergab sich bei den von uns angewandten Bedingungen kein Hinweis auf Aminosäuren oder Peptide. Bei der zweidimensionalen Entwicklung wurde Butanol-Eisessig-Wasser im Verhältnis 4 : 1 : 5 gebraucht.

(1) Heyns, K.; Anders, G.: Über Proteine und deren Abbauprodukte IV. Das Verhalten von Eiweißabbauprodukten bei Anwendung der Papierchromatographie.
Hoppe-S. 287, 8, 1951

4. Experimentelle Ergebnisse

Es werden in der ersten, nach Miller modifizierten Apparatur die von diesem Autor angegebenen Produkte wiedergefunden. In der neu entwickelten Anlage wird ein Produkt synthetisiert, dessen Hydrolyse 7 ninhydrin-positive Flecke ergibt. Das Ausgangsmaterial zeigt nach elektrophoretischer Auftrennung ohne Hydrolyse jedoch nur 3 Flecke, die einzeln eluiert und dann getrennt hydrolysiert wurden. Glykokoll trat im Gegensatz zu Millers Versuchen hier nicht isoliert auf. Nach erneuter elektrophoretischer Auftrennung erwiesen sich die Flecke aus je drei, sechs bzw. drei Komponenten aufgebaut. Sicher erkannt und in ausreichenden Mengen vorhanden sind Glykokoll (Fleck 1) und β -Alanin (Fleck 5). Die Aminosäuren α -Alanin (Fleck 7), γ -Aminobuttersäure (Fleck 8) und das Aethanolamin (Fleck 9) werden zwar identifiziert, liegen jedoch in so geringen Mengen vor, daß sie nach der Hydrolyse der Fraktionen nicht mehr erkannt werden können. Ein Fleck kann nicht sicher identifiziert werden, vermutlich handelt es sich jedoch um Glutaminsäure (Fleck 2). Ein weiterer Fleck zeigt gelbliche Färbung, dürfte also keine Aminosäure sein (Fleck 4). Ein nächster Fleck, der nach Stabilisierung blaue Farbe angenommen hat, ist ebenfalls nicht sicher zu bestimmen. Bei dem Fleck 3 ergibt sich die Schwierigkeit, daß er in zwei Fraktionshydrolysaten auftritt, im Gesamthydrolysat jedoch nicht. Die Erklärung dürfte darin zu suchen sein, daß die Hydrolysebedingungen unterschiedlich waren. Die Hydrolyse der Ausgangssubstanz läuft unter hoher Phosphatkonzentration ab, während die in der Elektrophorese getrennten Fraktionen ohne diesen Zusatz zur Hydrolyse gelangten. Es ist möglich, daß es sich um Ornithin handelt. Schwierig ist die Beantwortung der Frage, welche chemischen Verbindungen sich gebildet haben. Es können höhere Aminosäuren synthetisiert worden sein, die nach der Hydrolyse die nachgewiesenen Aminosäuren ergaben (1). Eine weitere Möglichkeit wäre die Bildung von Aldehydammoniak - Verbindungen. Der Nachweis von Oligopeptiden müsste entgültig durch Infrarot - Spektrographie erbracht werden.

(1) Dose, K.; Caputo, A.: Biochem.Z. 328, 376, 1956

5. Besprechung

Es ging bei den Versuchen im wesentlichen darum, die Möglichkeit zu untersuchen, nur aus den Bestandteilen einer Atmosphäre und Hydrosphäre, wobei bis auf den Phosphor alle festen Stoffe vernachlässigt wurden, organische Verbindungen zu synthetisieren. Aminosäuren hatte unter gleichen Voraussetzungen auch Miller schon gefunden. Von der Geologie ist inzwischen bestätigt worden, daß in bestimmten Gesteinen, die etwa ein Alter von $1,4 - 10^9$ Jahren haben, Aminosäuren vorhanden sind (1). Hier sollte versucht werden, unter möglichst günstigen physikalischen Bedingungen höhere organische Verbindungen aufzubauen.

Die meisten Arbeiten, deren Erfolg die Synthese von Aminosäuren oder Peptiden ist, gehen von anderen anorganischen oder organischen Substanzen aus.

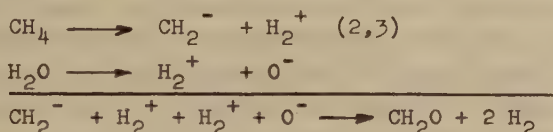
So wurden Aminosäuren durch Photosynthese aus einem Nitrat, Glykol und Titandioxyd gewonnen (2) oder eine Peptidsynthese durch Polykondensation von α -Aminosäureamiden durchgeführt (3).

(1) Erdman, J.G.; Marlett, E.M.; Hanson, W.E.:
Survival of Amino Acids in Marine Sediments.
Science 124, 1026, 1956

(2) Dhar, N.R.; Mukherjee, S.K.:
Photosynthesis of Amino Acids in Vitro.
Nature 134, 499, 1934

(3) Oro, J.; Guidry, C.L.:
A Novel Synthesis of Polypeptides.
Nature 186, 156, 1960

Nach unserer Meinung ist an der neuen Anlage die Anordnung der Funkenstrecke entscheidend. Sie wurde so eingerichtet, daß die eine Elektrode von der Wasseroberfläche gebildet wird, die bewegliche Elektrode steht schräg zu ihr. Diese Anordnung wurde so gewählt, um eine Radikalreaktion zu begünstigen. Wir wissen, daß Radikale in der Lage sind, eine Polymerisation zu starten (1). Die Radikalisierung der Gase und des Wassers fand bei uns in der Funkenstrecke statt. So dürften sich u.a. folgende Radikalreaktionen abgespielt haben:



In ähnlicher Weise gelangte C.S. Cleaver zu freien Radikalen für eine organische Synthese, in dem er organische Substanzen den Kern einer Flamme passieren ließ (4). Es handelte sich also hier bei der Darstellung um eine Wärme-Dissoziation. Das bedeutet aber keinen wesentlichen Unterschied zu der Darstellung mittels elektrischer Dissoziation, wie sie etwa von G. Porter beschrieben worden ist (5). Liegt doch nach Steacie der wesentliche Effekt der Funkenentladung in der Wärme, entsprechend einer Erhitzung eines Gases auf über 1500 °C (3).

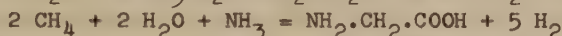
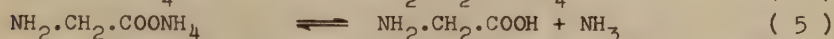
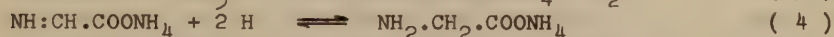
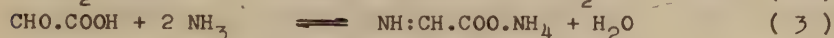
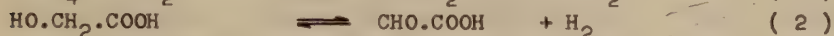
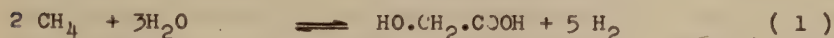
-
- (1) Bartlett, P.D.: Einige Probleme der Polymerisationskinetik. Angew.Chemie 67, 45, 1955
 - (2) Kassel: J. Am. Chem. Soc. 54, 3949, 1932
 - (3) Steacie, E.W.R.: Atomic and Free Radical Reactions. Reinhold Publ.Corp., New York 1954
 - (4) Cleaver, C.S., Blosser, L.G., Coffman, D.: Synthesis by Free-radical Reactions. IX.Use of Free Radicals from Flames. J. Am. Chem. Soc. 81, 1120, 1959
 - (5) Porter, G.: Free Radical Stabilization. Nature 182, 1496, 1958

Ein Nachweis der Radikale war in unserem Falle nicht möglich. Die Schwierigkeiten sind vor allem in der äußerst geringen Konzentration freier Radikale zu sehen (1). Selbst bei Temperaturen von wenigen Graden Kelvin lassen sich Radikale nur in einer Konzentration von etwa 1 % abfangen und fixieren (2). Derart tiefe Temperaturen ließen sich bei uns aus technischen Gründen nicht herstellen. Dazu kommt, daß nach E. Müller zu den Charakteristica "freier Radikale kurzer Lebensdauer" neben der Instabilität, dem hohen Energiegehalt und der großen Reaktionsfähigkeit auch die Kurzlebigkeit gehört (3). Die Lebensdauer freier Radikale wird von Cleaver mit weniger als 0,006 sec. angegeben (4). Aus all dem geht hervor, daß dem Nachweis der freien Radikale für uns unüberwindbare Schwierigkeiten technischer Art entgegenstanden. Es ist aber anzunehmen, wie oben ausgeführt wurde, daß tatsächlich eine Radikalisierung der Versuchsatmosphäre stattgefunden hat. Die Anlage wurde nun absichtlich so konstruiert, daß in der Atmosphäre sich die wenigsten Radikalreaktionen ereignen.

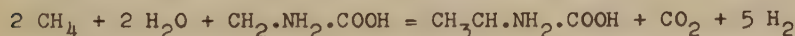
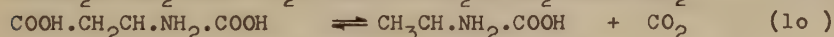
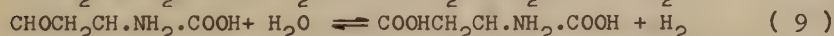
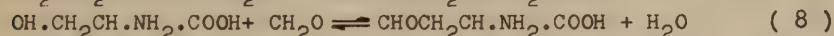
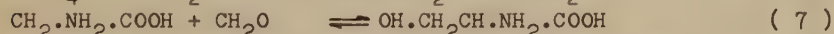
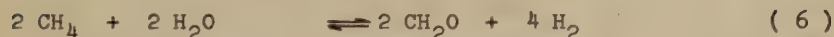
Da die eine Elektrode von der Lösungsoberfläche gebildet wird, wächst die Wahrscheinlichkeit, daß die im heißen Funken entstandenen Radikale ihrer hohen kinetischen Energie beraubt werden und sofort mit der Lösung reagieren können. Die Radikale wirken nun als Kondensationskerne. Damit darf eine Steigerung von Moleküllängen durch Anlagerung erwartet werden.

-
- (1) Broida, H.P.: Fixierte Radikale.
Endeavour XVII, 208, 1958
- (2) Broida, H.P.: Stabilization of Free Radicals at low
Temperature.
Ann.N.Y.Acad.Sci. 67, 530, 1957
- (3) Müller, E.: Wesen und Bedeutung freier Radikale.
Angew. Chem. 64, 233, 1952
- (4) Cleaver, C.S., Syntheses by Free-radical Reactions.
Blosser, L.G., IX. Use of Free Radicals from Flames.
Coffman, D.: J. Am. Chem. Soc. 81, 1120, 1959

Es sei hier ein Schema wiedergegeben, wie sich das synthetisierte Glykokoll und Alanin gebildet haben könnte. Es geschieht dies in Anlehnung an die Vorstellungen von K. Bahadur über die Bildung von Mono - amino - mono - karbon - Säuren (1). Das Ausgangsmaterial bilden Methan, Ammoniak, Wasserstoff und Wasser.



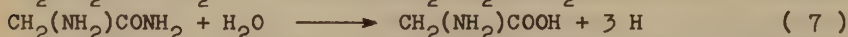
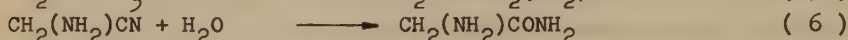
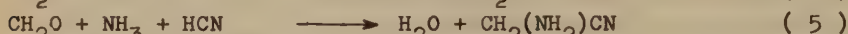
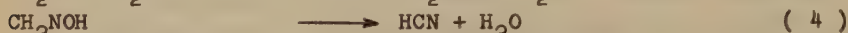
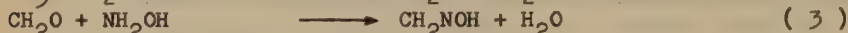
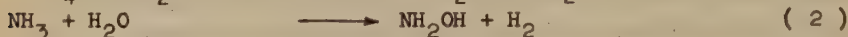
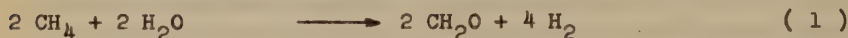
Auf diese Weise kann Glykokoll entstanden sein. Die Synthese zu Alanin kann dann folgenden Weg gegangen sein. Das Glykokoll ergibt durch Kondensation mit Formaldehyd, gebildet aus Methan und Wasser, Serin. Über einen Zwischenschritt wird Asparaginsäure gebildet. Die Dekarboxylierung der Carboxylgruppe am Amino - Ende der Asparaginsäure führt zur Bildung des Alanins.



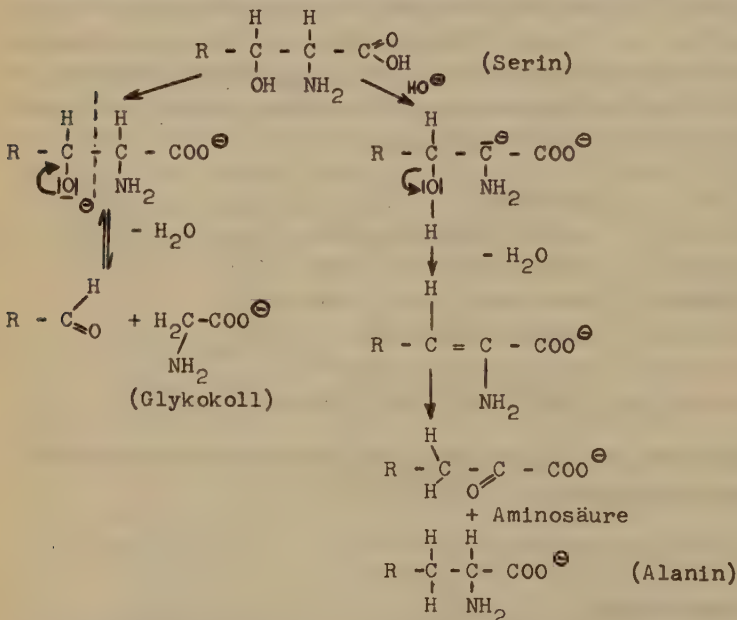
Die Zwischenprodukte, wie Glykolsäure und Asparaginsäure sind von Miller nachgewiesen worden.

(1) Bahadur, K.: The Reactions Involved in the Formation of Compounds Preliminary to the Synthesis of Protoplasm and other Materials of Biological Importance.
(Clark, F., The Origin of Life on the Earth. London 1959, Seite 140)

Einen anderen Weg gibt J. Oro (1) an. Seine Synthese läuft über die Bildung von Blausäure und einige Zwischenstufen zum Glykokoll.



Das in den Syntheseschritten nach K. Bahadur vorkommende Serin konnte als Versuchsergebnis nicht gefunden werden. Für die theoretische Erklärung kann die Herbst-Engel-Reaktion herangezogen werden (2).



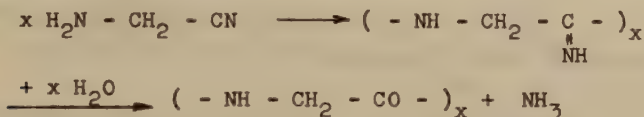
- (1) Oro, J.; Kimball, A.; Fritz, R.; Master, F.: Amino Acid Synthesis from Formaldehyd and Hydroxylamine. Arch. Biochem. Biophys. 85, 115, 1959

- (2) Wieland, Th.: Reaktionen und Synthese einiger natürlicher Aminohydroxysäuren. Angew. Chem. 72, 892, 1960

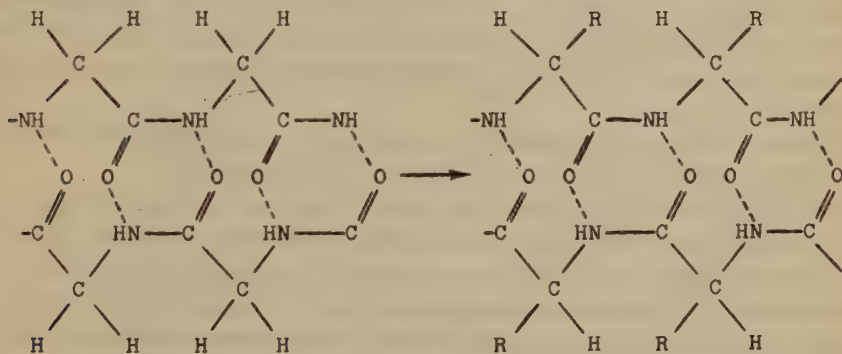
Der Schritt von den Aminosäuren zu den ersten Polypeptiden könnte sich nach Akabori wie folgt gestaltet haben (1). In einer ersten Stufe bildete sich aus Formaldehyd, Ammoniak und Zyanwasserstoff das Aminoacetonitril.



Der weiterführende Schritt besteht in der Polymerisation des Aminoacetonitrils an einer festen Oberfläche, etwa an Ton (Nach Goldschmidt, V. an Kristalloberflächen). Die Hydrolyse führt dann das Polymer in Polyglycin und Ammoniak über.



Jetzt können durch Reaktionen mit Aldehyd oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen Seitenketten in das Polyglycin eingeführt werden. Es wird angenommen, daß die Polyglycin - Adsorption an der festen Oberfläche in der cis - Form stattfindet.



Ob diese theoretischen Erörterungen in jeder Phase für unsere Untersuchungen zutreffend sind, muß weiterer Forschung überlassen bleiben. Als Möglichkeit mögen sie jedoch an dieser Stelle wiedergegeben sein.

(1) Akabori, S.:

On the Origin of fore protein.
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, S. 189

6. Zusammenfassung

Ausgehend von den Versuchen St.L. Millers werden Überlegungen über die Uratmosphäre, die Urhydrosphäre und die Energiewirtschaft in der Urwelt angestellt. Die erste Anlage war den Angaben St.L. Millers entsprechend gebaut worden. Aus den Erfahrungen mit dieser Apparatur und aus Überlegungen bezüglich der Radikalreaktionen wurde eine völlig neue Anlage entwickelt. Zur Gewinnung der elektrischen Energie wurde ein Hochspannungshochfrequenz-Generator entwickelt.

In den Vorversuchen wurden die Ergebnisse St.L. Millers bestätigt. In den Leerversuchen wurde ausgeschlossen, daß die gefundenen Stoffe bakteriellen Ursprungs sind.

Das Ergebnis der Hauptversuche ist die Darstellung stickstoffhaltiger, höherer organischer Verbindungen, die durch Hydrolyse in mehrere ninhydrin - positive Substanzen aufgelöst werden können.

Folgende Produkte konnten sicher identifiziert werden:

Aethanolamin, α - Alanin, β - Alanin, Glykokoll und γ -Aminobuttersäure. Die Beteiligung von Arnithin und Glutaminsäure war nicht ausreichend zu sichern. Weitere Substanzen konnten nicht identifiziert werden.

Bei einem Einsatz von 0,024786 g Gasgemisch und einem Gewinn von etwa 100% errechnet sich eine Ausbeute von rund 0,5%.

Es bestehen reiche Möglichkeiten, diese Versuche fortzuführen.

Günstig dürfte sich eine längere Laufzeit der Versuche, ein größeres Gasvolumen, evtl. eine Verbindung eines Gasbehälters mit der Apparatur durch eine Gaspumpe und tiefere Temperaturen auswirken. Da dann wahrscheinlich größere Mengen Substanz anfallen, werden Endgruppenbestimmungen und andere Methoden der Struktur- aufklärung durchführbar.

7. Literaturverzeichnis

1. Abelson, P. H.:
Amino acids formed in primitive atmosphere.
Science 124, 935, 1956
2. Akabori, S.:
On the origin of fore protein.
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, S. 189
3. Bahadur, K.:
Photosynthesis of Amino - Acids from Paraformaldehyd
and Potassium.
Nature 173, 1141, 1954
4. Bahadur, K.:
The Reactions Involved in the Formation of Compounds
Preliminary to the Synthesis of Protoplasm and other
Materials of Biological Importance.
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, S. 140
5. Bahadur, K.; Ranganayaki, S.; Santamaria, L.:
Photosynthesis of Amino-Acids from Paraformaldehyde
involving the Fixation of Nitrogen in the Presence
of Colloidal Molybdenum Oxide as Catalyst.
Nature 182, 1668, 1959
6. Baly, E. C. C.; Heilbron, J.M.; Hudson, D. P.:
The Photosynthesis of Nitrogen Compounds from
Nitrates and Carbon Dioxide.
J. Chem. Soc. 121, 1078, 1922
7. Bartlett, P. D.:
Einige Probleme der Polymerisationskinetik.
Angew. Chem. 67, 45, 1955
8. Bastian, H.:
The Nature and origin of living matter.
Fisher, London 1905
9. Baudisch, O.:
Über Nitrat - und Nitritassimilation.
Angew. Chem. 26, 612, 1913
10. Bayer, O.:
Zur Entwicklung und Problematik des organischen
Makromoleküls.
Angew. Chem. 71, 145, 1959
11. Becker, H.:
Über die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen unter
dem Einfluß elektrischer Hochspannungsentladung.
Wiss. Veröff.d. Siemens - Konzerns 8, 199, 1929
12. Berg, R. L.:
Some conditions for the appearance of life on the Earth.
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, S. 169
13. Bernal, J.D.:
The Physical Basis of Life.
Proc. Physic. Soc. B 62, 597, 1949

14. Bernal, J. D.:
The physical basis of life.
Routledge and Kegan Paul, London 1951
15. Bernal, J. D.:
The Origin of Life.
New Biology 16, 28, 1954
16. Bernal, J. D.:
The Problem of stages in biopoesis.
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, S. 38
17. Bertheleot, D.; Gaudechon, H.:
Synthèse photochimique des hydrates de carbone aux
dépend des éléments d'anhydride carbonique et de la
vapeur d'eau, en l'absence de chlorophylle, synthèse
photochimique des composés quaternaires.
Compt. rend. 150, 1690, 1910
18. Blum, H. F.:
Perspectives in Evolution.
Am. Scientist 43, 595, 1955
19. Blum, H. F.:
Time's Arrow and Evolution.
Princetown University Press 1951
20. Boschke, F. L.:
Zur Entstehung des Lebens.
Dt. Med. Wschr. 85, 1953, 1960
21. Broda, E.:
Die Entstehung des dynamischen Zustandes.
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, S. 334
22. Broida, H. P.:
Fixierte Radikale.
Endeavour XVII, 208, 1958
23. Broida, H. P.:
Stabilization of Free Radicals at low Temperature.
Ann. N.Y. Acad. Sci. 67, 530, 1957
24. Buchanan, J.M.:
Biological Precursors of Uric Acid.
J. biol.Chem. 173, 69, 1948
25. Calvin, M.: Chemical Evolution and the Origin of Life.
Am. Scientist 44, 248, 1956
26. Calvin, M.:
Die chemische Evolution und der Ursprung des Lebens.
Naturwiss. 43, 387, 1956
27. Clark, F.; Synge, R. L. M.:
The Origin of Life on the Earth.
Proceedings of the First international Symposium.
Pergamon Press London 1959
28. Cleaver, C. S.; Blosser, L. G.; Coffman, D.:
Synthesis by Free-radical Reactions.
IX. Use of Free Radicals from Flames.
J. Am. Chem.Soc. 81, 1120, 1959

29. Coehn, A.; Sieper, G.:
Über die Bildung und Zersetzung des Kohlendioxyds
im ultravioletten Licht.
Zt. physik. Chem. 91, 347, 1916
30. Cramer, F.:
Papierchromatographie.
Verlag Chemie, Weinheim a.d.B. 1958
31. Dauvillier, A.:
Genèse nature et évolution des planètes.
Hermann, Paris 1947
32. Dauvillier, A.:
L'origine photochimique de la vie.
(collection Évolution des Sciences 11)
Masson Cie., Paris 1958
33. Dhar, N. R.; Mukherjee, S. K.:
Photosynthesis of Amino Acids in Vitro.
Nature 134, 499, 1934
34. Dose, K.; Ettre, K.:
Die radiationschemische Synthese von Aminosäuren
und verwandten Verbindungen.
Zt. f. Nf. 13b, 784, 1958
35. Dose, K.; Rajewsky, B.:
Strahlungschemische Bildung von Aminen und Amino -
carbonsäuren.
Biochim. Biophys. Acta 25, 225, 1957
36. Eitel, L.; Zahn, R. K.:
Der Weg zum Leben.
Eine Zusammenstellung der Erkenntnisse.
(in Vorbereitung)
37. Sowjetwissenschaft. Naturwissenschaftliche Beiträge.
Sonderdruck: Die Entstehung des Lebens auf der Erde.
Heft 2. Verlag Kultur und Fortschritt Berlin 1958
38. Erdman, J. G.:
Nachr. Chem. u. Technik 3, 59, 1955
39. Erdman, J. G.; Marlett, E. M.; Hanson, W. E.:
Survival of Amino Acids in Marine Sediments.
Science 124, 1026, 1956
40. Fessenkow, W. G.:
Some considerations about the primaeval state of
the Earth.
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, S. 9
41. Fox, S. W.; Middlebrook, M.:
Anhydrocopolymmerzation of amino acids under the
influence of hypothetically primitive terrestrial
conditions.
Federation Proc. 13, 211, 1954
42. Fox, S. W.; Johnson, J. E.; Middlebrook, M.:
Pyrosynthesis of Aspartic Acids and Alanine from Citric
Cycle Intermediates.
J.Am. Chem. Soc. 77, 1048, 1955

43. Fox, S.W.; Johnson, J.E.; Vegotsky, A.:
On Biochemical Origins and Optical Activity.
Science 124, 923, 1956
44. Fox, S.W.:
Evolution of Protein Molekules and thermal synthesis
of biochemical substances.
Am. Scientist 44, 347, 1956
45. Fox, S.W.; Harada, K.; Vegotsky, A.:
Thermal Polymerization of Amino Acids and a Theory
of Biochemical Origins.
Experientia 15, 81, 1959
46. Fox, S.W.:
A chemical theory of spontaneous generation.
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, S. 256
47. Fox, S.W.:
Origin of Life.
Science 130, 1622, 1959
48. Fox, S.W.; Harada, K. :
More Light on Origin of Life.
Chem. Engng.News 38, Nr. 16, 68, 1960
49. Gale, E.F.:
Protein Synthesis in Sub-cellular Systems.
Biochemistry of Morphogenesis, London 1959, S. 156
50. Garrison, W.M.; Morrison, D.C.; Hamilton, J.G.:
Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions
by Ionizing Radiation.
Science 114, 416, 1951
51. Goldacre, R.J.:
Surface films, their collapse on compression, the
shapes and sizes of zell and the origin of life.
Surface Phenomena in Chemistry and Biology,
Pergamon Press London, S. 278
52. Goldschmidt, V.M.:
Geochemical Aspects of the Origin of Complex Organic
Molekuls on the Earth, as Precursors to Organic Life.
New Biology 12, 97, 1952
53. Granick, S.:
Speculations on the Origin and Evolution of Photo-
synthesis.
Ann. N.Y.Acad. Sci. 69, 292, 1957
54. Groth, W.; Suess, H.:
Bemerkungen zur Photochemie der Erdatmosphäre.
Naturwiss. 26, 77, 1938
55. Groth, W.:
Photochemische Bildung von Aminosäuren und anderen
organischen Verbindungen aus Mischungen von H₂O,
NH₃ und den einfachsten Kohlenwasserstoffen.
Angew. Chem. 69, 681, 1957
56. Groth, W.; Weyssenhoff, H.v.:
Photochemische Bildung von Aminosäuren aus Mischungen
einfacher Gase.
Naturwiss. 44, 510, 1957

57. Grundland, J.:
Origines de la vie.
Experientia 15, 239, 1959
58. Gulick, A.:
Phosphorus and the Origin of Life.
Ann. N.Y. Acad. Sci. 69, 309, 1957
59. Haldane, J.B.S.:
The Origin of Life.
Rationalist Annual 148, 1928
60. Haldane, J.B.S.:
Radioactivity and the Origin of Life in Milne's
Cosmology.
Nature 153, 555, 1944
61. Haldane, J.B.S.:
The Origins of Life.
New Biology 16, 12, 1954
62. Harteck, P.; Jensen, J.H.D.:
Über den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre.
Zt. f. Nf. 3a, 591, 1948
63. Harteck, P.:
Chemie und Photochemie in der Erdatmosphäre.
Angew. Chemie 63, 1, 1951
64. Hasselstrom, T.; Henry, M.C.; Murr, B.:
Synthesis of Amino Acids by Beta Radiation.
Science 125, 350, 1957
65. Heyns, K.; Anders, G.:
Über Proteine und deren Abbauprodukte.
IV. Das Verhalten von Eiweißabbauprodukten bei An-
wendung der Papierchromatographie.
Hoppe - S. 287, 8, 1951
66. Heyns, K.; Pavel, K.:
Thermische Umwandlungsprodukte von Aminosäuren.
Zt. f. Nf. 12b, 97, 1957
67. Heyns, K.; Walter, W.; Meyer, E.:
Modelluntersuchung zur Bildung organischer Ver-
bindungen in Atmosphären einfacher Gase durch elektri-
sche Entladung.
Naturwiss. 44, 385, 1957
68. Heyns, K.; Walter, W.; Meyer, E.:
Über die Bildung von Guanidinverbindungen in
Atmosphären einfacher Gase durch elektrische Ent-
ladung.
Naturwiss. 46, 667, 1959
69. Hull, J.H.:
Thermodynamics and kinetics of Spontaneous Generation.
Nature 186, 693, 1960
70. Jeans, J.H.:
Dynamische Theorie der Gase.
Vieweg, Braunschweig 1926
71. Jones, S.H.:
The Evolution of the Earth's Atmosphere.
Sci. Progr. 38, 417, 1950

72. Jones, R.A.; Winkler, C.A.:
Reactions in Dissociated Water Vapor.
Can. J.Chem. 29, 1010, 1951
73. Kassel:
J. Am. Chem. Soc. 54, 3949, 1932
(zitiert nach Steacie: Atomic and Free Radicals
Reactions)
74. Koller, L.:
Ultraviolett Radiation.
Wiley, New York 1952
75. Kropotkin, P.N.:
The geological conditions of the appearance of life
on the Earth, and the Problems of Petroleum Genesis.
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, S. 84
76. Kuhn, W.; Rittmann, A.:
Über den Zustand des Erdinnern und seine Entstehung
aus einem homogenen Urzustand.
Geol. Rundschau 32, 215, 1941
77. Kuhn, W.:
Elektrische Aufladung einer Planetenatmosphäre bei
hoher Temperatur als Ursache für selektiven Verlust
leicht ionisierbarer Bestandteile.
Verhdlg. Naturf. Ges. Basel 59, 62, 1948
78. Kuhn, W.:
Über das Alter der Sauerstoffatmosphäre der Erde.
Chem. Ber. 89, 303, 1956
79. Kuiper, G.:
The Atmospheres of Planets.
Brown, Chicago 1949
80. Kuprianoff, A.:
Die feste Kohlensäure.
Stuttgart 1953
81. Lane, A.C.:
Lawson's correlation of the Precambrium.
Am. J.Sci. 43, 42, 1917
82. Latimer, W.:
Astrochemical Problems in the Formation of the Earth.
Science 112, 101, 1950
83. Levin, B.J.:
The Formation of the Earth from Cold Material and
the Problem of Formation of the Simplest Organic
Substances.
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, S. 67
84. Lind, S.C.; Bardwell, D.C.:
The chemical action of gaseous ions produced by
alpha particles. IX. Saturated Hydrocarbon.
J. Am. Chem.Soc. 48, 2335, 1926
85. Loeb, W.:
Über das Verhalten des Formamids unter der Wirkung
der stillen Entladung.
Ber. dt. chem. Ges. 46, 684, 1913

86. Loeb, W.:
Über die Bildung des Glykokolls aus Oxalsäure.
Biochem. Z. 60, 159, 1914
87. Lunt, R.W.:
The blue glow an surface at - 180 °C attributet to
NH or NH₂ molekuls.
Trans. Faraday Soc. 31, 786, 1935
88. Macallum, A.B.:
The Paleochemistry of the body fluids and tissues.
Physiol. Rev. 6, 316, 1926
89. Miczaika, G.R.:
Die Edelgase als Schlüssel zur Erforschung der
Atmosphärenentwicklung.
Umschau 51, 182, 1951
90. Miller, St. L.:
A Production of Amino Acids Under Possible Primitive
Earth Conditions.
Science 117, 528, 1953
91. (Miller, St. L.):
Wie entstanden die ersten Aminosäuren ?
Umschau 53, 664, 1953
92. Miller, St. L.:
Production of Some Organic Compounds.
J.Am. Chem. Soc. 77, 2351, 1955
93. Miller, St. L.:
The Mechanism of Synthesis of Amino Acids by
Electric Discharges.
Biochim.-Biophys. Acta 23, 482, 1957
94. Miller, St. L.:
The Formation of Organic Compounds on the primitive
Earth.
Ann. N.Y. Acad. Sci. 69, 260, 1957
95. Miller, St. L.:
Formation of organic compounds on the primitive Earth.
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, S. 123
96. Miller, St.L.; Urey, H.C.:
Organic Compounds Synthesis on the Primitive Earth.
Science 130, 245, 1959
97. Müller, E.:
Über den Radikalzustand ungesättigter Verbindungen.
Fort.Chem. Forsch. I 325, 1949
98. Müller, E.:
Wesen und Bedeutung freier Radikale.
Angew. Chem. 64, 233, 1952
99. Oparin, A.:
Die Entstehung des Lebens auf der Erde.
VEB Dt. Verlag d. Wissenschaften Berlin 1957
100. Oparin, A. (Hg.):
The Origin of Life on the Earth.
Reports on the international Symposium, August 1957,
Moscow. The Publishing House of the Academy of
Science of the USSR.

101. Oró, J.; Kimball, A.; Fritz, R.; Master, F.:
Amino Acid Synthesis from Formaldehyde and
Hydroxylamine.
Arch. Biochem. Biophys. 85, 115, 1959
102. Oró, J.; Guidry, C.L.:
A Novel Synthesis of Polypeptides.
Nature 186, 156, 1960
103. Oró, J.:
Synthesis of Adenine from Ammonium Cyanide.
Biochem. Biophys. Rs. Comm. 2, 407, 1960
104. Paschke, R.; Chang, R.W.M.; Young, D.:
Probable Role of Gamma Irradiation in Origin of Life.
Science 125, 881, 1957
105. Pawlowskaya, T.E.; Passynski, A.G.:
The Original Formation of Amino Acids under the
Action of Ultraviolet Rays and Electric Discharges.
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, S. 151
106. Pirie, N.W.:
On making and recognizing life.
New Biology 16, 41, 1954
107. Pirie, N.W.:
Chemical diversity and the origin of life.
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, S. 76
108. Poole, J.H.J.:
The evolution of the atmosphere.
Proc. Roy. Soc. Dublin 22, 345, 1941
109. Porter, G.:
Free Radical Stabilization.
Nature 182, 1496, 1958
110. Pringle, J.:
The Origin of Life.
Symp. Soc. Exp. Biol. 7, 1, 1953
111. Pringle, J.:
The Evolution of living Matter.
New Biology 16, 54, 1954
112. Quiring, H.:
Lebensanfang.
Naturw. Rundschau 3, 490, 1950
113. Quiring, H.:
Weltkörperentstehung.
Eine Kosmologie auf geologischer Grundlage.
Ergänzungsheft 250 zu Petermanns Mitteilungen.
VEB Geogr.-karthogr. Anstalt Gotha 1953
114. Rajewsky, B.; Dose, K.:
Direkte und indirekte Vorgänge der Strahlenwirkung
auf Proteine und Aminosäure.
Strahlenchemie 106, 300, 1958
115. Rankama, K.:
Geologic Evidence of Chemical Composition
of the Precambrium Atmosphere.
Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 62, 650, 1955

116. Rathenau, G.:
Untersuchungen am Absorptionsspektrum von Wasserdampf
und Kohlendioxyd im Gebiet unter 2000 Å.
Z. Physik. 87, 32, 1934
117. Rice, F.O.; Freamo, M.:
The Formation of the Imine Radical in the Electric
Discharges.
J.Am. Chem.Soc. 75, 548, 1953
118. Rice, F.O.; Freamo, M.:
The Imine Radical.
J.Am. Chem. Soc. 73, 5529, 1951
119. Roka, L.:
Vermutungen über die Entstehung des Lebens.
Vergleichende biochemische Fragen.
6. Kolloquium d. Ges.f. phys. Chemie, Mosbach/B., S. 1
120. Rubey, W.W.:
Geologic history of sea water.
Bull. Geol.Soc.Am. 62, 1111, 1951
121. Rubey, W.W.:
Development of the Hydrosphere and Atmosphere, with
Special Reference to Probable Composition of the Early
Atmosphere.
Geol.Soc.Am. Spec. Pap. 62, 631, 1955.
122. Sanderson, J.A.; Hulburt, E.O.:
Sunlight as a Source of Radiation.
Radiation Biology 2, 95, 1955
123. Sokolow, V.A.:
The evolution of the Earth's atmosphere.
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, S. 54
124. Spencer, H.:
Various Fragments.
D. Appleton Comp. New York 131, 1898
125. Steacie, E.W.R.:
Atomic and Free Radical Reactions.
Reinhold Publ. Corp. New York 1954
126. Strecker, A.:
Über die künstliche Bildung der Milchsäure und
einen neuen, dem Glykokoll homologen Körper.
Ann. d. Chem. 75, 27, 1850
127. Terentjew, A.P.; Klabunowski, E.J.:
Die Rolle der Dissymmetrie der Moleküle bei der
Entstehung des lebenden Stoffes.
Oparin: The Origin of Life on the Earth.
Moscow 1957, S. 62
128. Terentjew, A.P.; Klabunowski, E.J.:
The Role of Dissymmetry in the Origin of Living
Material.
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, S. 95
129. Urey, H.C.:
The Planets.
Yale University Press 1952

130. Urey, H.C.:
On the early chemical history of the earth and the
origin of life.
Proc. Nat. Acad.Sci. 38, 351, 1952
131. Urey, H.C.:
Primitive planetary atmosphere and the origin of life.
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, S. 16
132. Varner, J.E.; Burrell, R. C.:
Prebiological Chemistry of Nitrogen Compounds of
Metabolic Importance.
Euclides (Madrid) 15, 1, 1955
133. Vinogradov, A.P.:
The Origin of biosphere.
Clark: The Origin of Life on the Earth.
London 1959, S. 23
134. Wacker, A.:
Zur Entstehung des Lebens auf der Erde.
Angew. Chem. 70, 519, 1958
135. Wald, G.:
The Origin of optical Activity.
Ann. N.Y. Acad. Sci. 69, ,1957
136. Wartenberg, H.v.:
Der Sauerstoffgehalt der Luft.
Naturw. 37, 400, 1950
137. Wieland, Th.:
Aus der Chemie der Polypeptide.
IV. Peptid - Synthesen.
Angew. Chem. 71, 417, 1959
138. Wieland, Th.:
Reaktionen und Synthese einiger natürlicher
Amino - hydroxysäuren.
Angew. Chem. 72, 892, 1960

Weitere, mit dieser Arbeit nicht direkt zusammenhängende Literaturhinweise zur naturwissenschaftlichen, philosophischen und theologischen Erfassung des Problems finden sich in der Arbeit, die im Zusammenhang mit dieser Dissertation entstanden ist (Eitel-Zahn: Der Weg zum Leben. Eine Zusammenstellung der Erkenntnisse, ca. 200 Seiten; ca. 550 Literaturhinweise; in Vorbereitung). Es sind dort Erkenntnisse über den Ursprung der Elemente, die Materie, die Energie, den Hylemorphismus, die Formenlehre, die Schöpfung, die Kosmogonien, die Kosmologien, den Raum, die Zeit, die Geschichte des Weltalls, die Entstehung der Erde, die Entstehung des Lebens und das Wesen des Lebens zusammengetragen.

Es möge mir an dieser Stelle erlaubt sein, Dank abzustatten. Tief verbunden bin ich meinem Doktorvater, Herrn Dozenten Dr. Zahn für die Anregung zu dieser Arbeit. Seiner Leitung und seinem vielseitigen Interesse verdanke ich viel.

Herrn Müller vom Institut für animalische Physiologie weiß ich Dank für die wertvolle Hilfe bei der Konstruktion des Generators.

Herrn Dr. Zimmerman, Assistent am Institut für vegetative Physiologie danke ich sehr für die geschätzte Unterstützung bei den elektrophoretischen Arbeiten.

Bei Herrn Dr. Dose, Assistent am Max-Planck-Institut für Biophysik, bedanke ich mich sehr für das Interesse, welches er mit Kritik und Rat dieser Arbeit entgegengebracht hat.

L e b e n s l a u f

Am 11. September 1935 wurde ich als zweites Kind des Oberingenieurs Willy Eitel und seiner Ehefrau Margarete zu Berlin geboren.

Zur Volksschule ging ich zuerst in Mannheim (1942 - 1943) und bis zur Abschlußprüfung in Friedrichroda in Thüringen (1943 - 1950).

Die realgymnasiale Aufbauschule (Winfriedschule) zu Fulda besuchte ich ab Herbst 1950 und legte dort im Jahre 1956 die Reifeprüfung ab.

Seit dem Sommer 1956 studiere ich Medizin an der Johann Wolfgang Goethe - Universität zu Frankfurt am Main.

